

**BOR IN GESTEINEN, MINERALEN UND
VERWITTERUNGSPRODUKTEN DES BAYERISCHEN WALDES**

**Entwicklung und Anwendung einer
spurenanalytischen Methode**

ALFRED FRANZ SAUERER

**Bor in Gesteinen, Mineralen und
Verwitterungsprodukten des Bayerischen Waldes.
Entwicklung und Anwendung einer
spurenanalytischen Methode.**

Dissertation
der Fakultät für Geowissenschaften
der Ludwig – Maximilians – Universität München

vorgelegt von
Alfred Franz SAUERER

München, den 5. Dezember 1986

1. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Troll

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H.G. Huckenholz

Tag der mündlichen Prüfung: 19.02.1987

Vorwort

In der Arbeitsgruppe für Analytische Geochemie am Institut für Mineralogie und Petrographie der Universität München wird den volatilen Elementen (Hydroxyl, Fluor, Chlor, Bor) seit Jahren besondere Aufmerksamkeit geschenkt.

Herrn Prof. Dr. G. Troll, der diese Arbeit anregte, wertvolle Impulse gab und stets ein offenes Ohr für Diskussionen zeigte, möchte ich an dieser Stelle besonders herzlich danken.

Herrn Prof. Dr. H.G. Huckenholz danke ich für die uneingeschränkte Erlaubnis zur Benutzung der Instituts Einrichtungen.

Den Kommilitonen und Freunden am Institut gebührt mein Dank für ihre vielfältige Unterstützung, insbesondere den Herren

Dr. Günter Binder, Dipl. - Chem. Thomas Dorfner, Dr. Peter Horn, Dr. Dietmar Matthies, Dipl. - Min. Hans - Jürgen Schwarz, Dipl. - Min. Wolfgang Spiegel, Dipl. - Geol. Stefan Weiss, Dipl. - Min. Wolfgang Wünsch.

Nicht zuletzt sei Herrn Prof. Dr. P. Richter aus Würzburg für die Übersendung von Analysendaten sowie Herrn Dipl. - Phys. Michael Eckert vom Institut für Physikalische Chemie der Universität München für die Unterstützung bei der Computerprogrammierung mein Dank ausgesprochen.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft zwei Jahre lang finanziell unterstützt.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Inhaltsverzeichnis

1 EINFÜHRUNG	1
2 ENTWICKLUNG EINES VERFAHRENS ZUR SPURENANALYSE VON BOR IN GEOLOGISCHEN PROBEN	4
2.1 Gegenwärtiger Stand der Bor – Spurenanalytik in der Geochemie	4
2.2 Auswahlkriterien für eine geeignete spurenanalytische Methode	9
2.3 Pyrohydrolytischer Aufschluß und Optimierung der Bor – Freisetzung	10
2.4 Der {Bor – Azomethin H} – Komplex zur photometrischen Borbestimmung	16
2.5 Carminsäure als Farbkomplexbildner zur photometrischen Borbestimmung	20
2.6 Extraktion von Bor – Spuren mit 2 – Ethyl – 1,3 – Hexandiol (EHD)	23
2.7 Analysenvorschrift zur Borbestimmung mit Carminsäure nach EHD – Extraktion	25
2.8 Bestimmung der Borgehalte internationaler Referenzproben	29
2.9 Fehlerbetrachtung	32
3 PROBENAUFBEREITUNG UND UNTERSUCHUNGSMETHODEN	36
3.1 Festgesteinsproben	36
3.2 Verwitterungsproben	38
3.3 Mineralproben	39
4 ZUR GEOLOGIE, PETROGRAPHIE UND GEOCHEMIE DER PROBENNAHMEGEBIETE	41
4.1 Geologische Position des Hauzenberger Granitmassivs	41
4.2 Petrographischer Überblick über die Hauzenberger Intrusivgesteine	45
4.3 Geochemische Charakterisierung der Hauzenberger Intrusivgesteine	49
4.4 Die Metamorphite des Bayerischen Waldes	59

5 ERGEBNISSE DER BORANALYSEN	63
5.1 Verhalten von Bor in granitischen Schmelzen	63
5.2 Borkonzentration in Hauzenberger Intrusivgesteinen	64
5.3 Regionale Verteilung von Bor im Hauzenberger Massiv	74
5.4 Borkonzentration in Verwitterungsprodukten von Hauzenberger Graniten	78
5.5 Borkonzentration in Glimmern, Feldspäten, Quarz und Apatit	81
5.6 Borkonzentration in Gesteinen des Bayerischen Waldes außerhalb des Hauzenberger Massivs	94
6 ZUSAMMENFASSUNG	102
7 FOLGERUNGEN	106
8 LITERATURVERZEICHNIS	107
9 ANHANG	120
Abkürzungen	120
Bor – und Fluoranalysen von Festgesteinen aus dem Hauzenberger Massiv	121
Bor – und Fluoranalysen von Verwitterungsprodukten aus dem Hauzenberger Massiv	126
Boranalysen von Magmatiten und Metamorphiten aus dem Bayerischen Wald	127
Chemische Zusammensetzung von Hauzenberger Intrusivgesteinen	131

1 Einführung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung von Borkonzentrationen in Silikatgesteinen aus dem Bayerischen Wald und ihren Verwitterungsprodukten sowie der Verteilung von Bor auf verschiedene gesteinsbildende Minerale. Die Anzahl der bisher über Borgehalte in magmatischen und metamorphen Gesteinen und ihren Mineralen durchgeführten Forschungsarbeiten ist äußerst gering. Dies liegt weitgehend daran, daß die quantitative Borbestimmung in geologischen Proben ein heikles analytisches Problem darstellt.

Bor – Spurenanalytik

Infolge seines niedrigen Atomgewichts kann Bor nicht mit röntgenspektrometrischen Methoden, wie sie in der geochemischen Praxis zum quantitativen Nachweis der meisten anderen Elemente Verwendung finden, analysiert werden. In einem Großteil der Gesteine und Minerale kommt es nur in Spuren von wenigen ppm vor (Clarke – Zahl von Bor liegt etwa zwischen 3 – 10 ppm). Die bisher gebräuchlichen Methoden erlauben eine Borbestimmung in diesem Konzentrationsbereich überhaupt nicht oder nur mit einem großen Fehler. So bestehen z.B. erhebliche Diskrepanzen zwischen Bor – Analysenwerten internationaler Referenzproben, die von verschiedenen Autoren veröffentlicht wurden (siehe Tab. 2.5). Meist wird Bor in der Geochemie emissionsspektroanalytisch bestimmt. Die Nachweisgrenze der Emissionsspektrometrie für Bor liegt nicht selten im Bereich der zu messenden Konzentrationen (typische untere Nachweisgrenze ca. 10 ppm Bor). Außerdem treten in der Regel Störungen durch Elemente der Gesteinsmatrix auf. Aus diesem Grund sind die Ergebnisse der meisten geochemischen Arbeiten über Bor, insbesondere bei borarmen Proben, kritisch zu betrachten.

Eine große Zahl veröffentlichter Borbestimmungsmethoden wurde im Hinblick auf ihre Anwendbarkeit für Gesteine mit niedrigen Borgehalten (< 10 ppm Bor) geprüft. Die meisten dieser Methoden erweisen sich als unbrauchbar, andere sind im Rahmen der mir (am Institut für Mineralogie und Petrographie der Universität München) zur Verfügung stehenden experimentellen und apparativen Möglichkeiten nicht durchführbar. Aus diesen Gründen ist vorrangiges Ziel der vorliegenden Arbeit gewesen, eine brauchbare Methode zur quantitativen Borbestimmung in geologischem Probenmaterial zu entwickeln. Erst nachdem diese Prämisse erfüllt war, konnten geochemische Daten über Bor gewonnen werden.

Bor – Geochemie

Die Schwierigkeit der Boranalyse hat zur Folge, daß heute ein erheblicher Mangel an Wissen über das geochemische Verhalten dieses Elementes besteht, obwohl bereits GOLDSCHMIDT & PETERS (1932) den Grundstein zur geochemischen Erforschung des Bors legten. "The geochemistry of boron is not well known; it has been used especially as a test of the salinity of the environment in which sedimentary rocks were deposited". Dieser Satz von CHAROY (1982) schildert knapp und prägnant den heutigen Stand der Bor – Geochemie.

Eine ganze Reihe von Arbeiten befaßt sich mit Bor in Sedimenten, besonders im Hinblick auf eine Verwendung als marines Leitelement (u.a.: ERNST et al. 1958; KEITH & DEGENS 1959; Ernst & WERNER 1960; ERNST 1963, 1965, 1970; HARDER 1963, 1970; REYNOLDS 1964; ADAMS et al. 1965; KREJICI – GRAF 1965; LERMAN 1966; HELING 1967; THOMPSON 1968; COUCH 1971; PERRY 1972; COOK 1977; FURST 1981). Mit Hilfe der sogenannten "Bor – Methode" sollte eine Paläosalinitätsdiagnose möglich sein. Ausgangspunkt dafür war die Erkenntnis von GOLDSCHMIDT & PETERS (1932), daß bei sedimentpetrographisch gleichartiger Ausbildung marine Sedimente signifikant höhere Borgehalte besitzen als nichtmarine. Die Auffassungen und Ergebnisse zu dieser Thematik sind bis heute kontrovers (BUGRY & SHAW 1964; KRASKA 1981).

Weitaus weniger intensiv und kaum systematisch ist Bor in magmatischen und metamorphen Gesteinen untersucht. Nach der Entwicklung eines geeigneten Analysenverfahrens, sind deshalb neue Daten zum Verständnis des geochemischen Verhaltens von Bor im magmatischen und metamorphen Bereich gewonnen worden. Insbesondere wurde versucht, Informationen über folgende Fragen zu erhalten:

- 1) Wie unterscheiden sich die Borgehalte verschiedener Gesteinstypen eines Intrusivkomplexes ?
- 2) Welche Zusammenhänge bestehen zwischen Bor und anderen Elementen ?
- 3) Existiert eine Gesetzmäßigkeit zwischen Borgehalt und Differenzierungsgrad von magmatischen Gesteinen ?
- 4) Wie sieht das räumliche Verteilungsmuster von Borkonzentrationen innerhalb eines Granitplutons aus ?
- 5) Wieviel Bor enthalten die einzelnen gesteinsbildenden Minerale ?
- 6) Welchen Weg nimmt Bor beim Verwitterungsprozess von Graniten ?

Als geeignetes Untersuchungsgebiet für Bor in Magmatiten ist der Intrusivkomplex von Hauzenberg gewählt, da hierüber bereits geologische und petrographische Arbeiten existieren. Das Intrusivgebiet liegt im südöstlichen Teil des Bayerischen Waldes, etwa 20 km nordöstlich der Stadt Passau. Im Rahmen dieser Arbeit wurde Bor in den verschiedenen granitischen Gesteinsvarianten des Intrusivs, ihren Verwitterungsprodukten und in einzelnen Mineralphasen untersucht.

Der Pluton wurde dabei nicht isoliert betrachtet; vielmehr sind auch Magmatite und Metamorphite aus seiner weiteren Umgebung analysiert worden. Damit soll untersucht werden, wie sich durch Regionalmetamorphose veränderte p – T –Bedingungen auf die Borgehalte von Silikatgesteinen auswirken.

2 Entwicklung eines Verfahrens zur Spurenanalyse von Bor in geologischen Proben

2.1 Gegenwärtiger Stand der Bor – Spurenanalytik in der Geochemie

Eine allgemeine Zusammenstellung von Veröffentlichungen zur Bor – Analytik geben METZGER (1982) und NEUBAUER (1982), deshalb soll an dieser Stelle nur auf diejenigen Methoden eingegangen werden, welche für die Bestimmung von Bor in geologischem Probenmaterial im Spurenbereich von Bedeutung sind.

Atomemissionsspektrometrie (AES)

In der überwiegenden Mehrzahl älterer geochemischer Arbeiten wurde Bor emissionsspektrometrisch bestimmt, wobei als Anregungsquelle der elektrische Lichtbogen diente (GOLDSCHMITT & PETERS 1932; WASSERSTEIN 1951; DUNAEV 1959; HARDER 1959a,b,c, 1961; HAHN – WEINHEIMER 1959; CURTIS 1964; OFTEDAL 1964a,b; REYNOLDS 1964, 1965a,b; ERNST et al. 1965; KOLBE & TAYLOR 1966; KOSALS & MAZUROV 1968; WASKOWIAK 1969; THOMPSON & MELSON 1970; BRÄUER 1970; WODZICKI 1971; PERRY 1972; PANTELEEVA & RUSANOV 1979; RICHTER & STETTNER 1979; DALE 1979; MOSSER 1983; BONATTI et al. 1984; BAUCCELLS et al. 1984; SEYFRIED et al. 1984).

Zur quantitativen Ermittlung der Borgehalte wird meist die starke Bor – Linie bei $\lambda = 249,773$ nm ausgewertet. Bei dieser Wellenlänge treten Überlagerungen mit einer Si – O – Bande und der Fe – Linie bei $\lambda = 249,782$ nm auf (BUGRY & SHAW 1964; PRICE & WALKER 1965; SPEARS 1965; MOORE 1969; PANTELEEVA & RUSANOV 1979; BAUCCELLS et al. 1984). Aus diesem Grund wird bei einigen Arbeiten auf die Bor – Linie bei $\lambda = 249,677$ nm ausgewichen. Diese Linie ist zwar unempfindlicher, wird aber durch SiO_2 nicht gestört. Es existiert jedoch auch bei dieser Wellenlänge eine Überlappung mit einer benachbarten Fe – Linie bei $\lambda = 249,653$ nm (BUGRY & SHAW 1964; McQUAKER 1979). Es wird versucht, diese bei den meisten geochemischen Proben auftretenden Interferenzen mit geometrischen oder arithmetischen Korrekturen zu eliminieren. Einige Analytiker versuchten Eisen auf nachchemischem Weg abzutrennen (SEYFRIED et al. 1984; DIN 1984). In **Abbildung 2.1** ist die photodensitometrische Auswertung des Emissionsspektrums einer Probe mit 10 ppm Bor neben 8 % Eisen dargestellt (nach BUGRY & SHAW 1964). Erkennbar sind Überlappungen der Bor – und Eisenspektren, die hier bei einem Borgehalt von 10 ppm noch stören.

Eine weitere Störquelle ist die Bildung von Borcarbid (Siedepunkt $>3500^\circ \text{C}$).

Bei der Verwendung von Graphitelektroden, beim Zumischen von Graphitpulver zur Probe oder bei Proben, die selbst Kohlenstoff enthalten, ist deshalb mit Analysenfehlern (Niedrigbefunden) zu rechnen.

Ferner beeinflusst ein Alkaliengehalt in der Probe die Ionisierungsvorgänge im Lichtbogen und somit die Intensität der Bor – Linie.

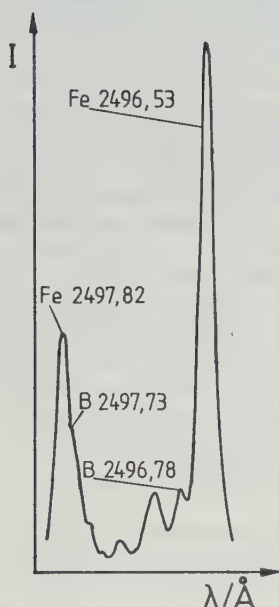


Abb. 2.1: Interferenzen von Bor und Eisenlinien: Photodensitometerkurve des Funkenemissionsspektrums einer synthetischen Probe mit 10 ppm Bor und 8 % Fe_2O_3 (8 A; 120 s; Verhältnis Probe/Graphit = 1:2).

Nach BUGRY & SHAW (1964).

Die erreichbaren Nachweisgrenzen liegen bei der konventionellen Lichtbogenemissionsspektroskopie bei etwa 10 ppm Bor im Probenmaterial (DUNAEV 1959; DALE 1979; BAUCCELLS 1984). In Ausnahmefällen können bei eisen- und alkalienarmen Proben Nachweisgrenzen von weniger als 1 ppm erreicht werden (HARDER 1959a); die Genauigkeit dieser Analysen ist vermutlich gering. Die Ungenauigkeit der spektrochemischen Boranalysen und das Fehlen besserer Analysenmethoden hatte zur Folge, daß bis heute fast keine Referenzproben mit zuverlässigen, gut abgesicherten Borwerten zur Verfügung stehen. Die bis 1975 veröffentlichten Daten verschiedener Laboratorien für die CCRMP – Probe SY – 2 (CANADIAN CERTIFIED REFERENCE MATERIALS PROJEKT, Syenite) streuten zum Beispiel um mehr als fünfhundert Prozent (ABBEY et al. 1975; siehe Tab. 2.5).

Moderne emissionsspektrometrische Methoden, bei denen das emittierende Plasma nicht mehr durch einen elektrischen Entladungsbogen erzeugt wird, fanden in den letzten Jahren Eingang in die Spurenanalytik (z.B. ICP – Spektrometrie, MIP – Spektrometrie). Nur wenige Arbeiten über die Anwendung der ICP – Technik bei der Analytik von Bor in geologischem Probenmaterial sind bisher veröffentlicht worden (McQUAKER et al. 1979; OWENS et al. 1982; DIN 1984). Interferenzprobleme von Bor mit SiO_2 und Fe treten natürlich auch bei der Verwendung dieser modernen AES – Methoden auf, die Empfindlichkeit konnte jedoch gegenüber den älteren Verfahren gesteigert werden.

Spektralphotometrie

Seit den fünfziger Jahren wurde neben der Emissionsspektroskopie auch eine Reihe von spektralphotometrischen Verfahren zur Bor – Spurenanalytik beschrieben (CALCINS & STENGER 1956; HEIDE & THIELE 1958; CALLICOAT & WOLSZON 1959; CAPELLE 1961a,b; HAYES & METCALFE 1962; ERNST & LODEMANN 1965; FLEET 1967; UPPSTRÖM 1968; MILLS 1968; HOFER et al. 1971; MAIR & DAY 1972; PETERSON & ZOROMSKY 1972; BROCKAMP 1973; GRAFFMANN et al. 1974; SCHUCKER et al. 1975; BOLTZ & HOWELL 1978; YOSHIMURA 1979; FARZANEH et al. 1979; GARATE 1980; DONALDSON 1981; AZNAREZ & MIR 1984, 1985; YOSHINO et al. 1984). Nur wenige Farbreagenzien wurden auf ihre Eignung zur Borbestimmung in geologischem Probenmaterial untersucht (FARZANEH et al.: Carminsäure; FLEET: Carminsäure; SCHUCKER et al.: Azomethin H; HEIDE & THIELE: 1,1' – Dianthrimid; ERNST & LODEMANN: 1,1' – Dianthrimid; BROCKAMP: Curcumin; MILLS: Curcumin). Einen Überblick über die Parameter von Farbkomplexbildnern zur Borbestimmung (pH – Wert der Meßlösungen, Konzentrationen der Reagentien, Wellenlängen zur photometrischen Messung) geben GOWARD & WIEDERKEHR (1962).

Sämtliche bekannten Bor – Nachweisreagentien können außer mit Bor auch mit anderen komplexierbaren Ionen gefärbte Verbindungen eingehen (häufig mit Eisen, Vanadium, Chrom, Titan und Aluminium), aus diesem Grund sind Störungen durch Elemente der Gesteins – oder Mineralmatrix möglich. Die Empfindlichkeit und Genauigkeit der spektralphotometrischen Borbestimmung sind wesentlich von Probenvorbehandlungsschritten zur Abtrennung und Anreicherung des Bors abhängig. Die Nachweisgrenze kann in günstigen Fällen um mindestens eine Größenordnung besser als bei der Emissionsspektroskopie sein.

Radiochemische Methoden

Bei den erst in jüngerer Zeit angewandten radiochemischen Verfahren zur Bestimmung von Bor in Mineralen und Gesteinen wird die mit großem Wirkungsquerschnitt ablaufende Reaktion $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}^*$ ausgewertet. Hierzu werden zwei verschiedene Wege beschritten.

Beim ersten Verfahrensweg wird die Probe in einen Neutronenstrahl gebracht und gleichzeitig das Gammaspektrum aufgezeichnet. Die von den angeregten Li^* -Atomen (Halbwertszeit = $7 \cdot 10^{-14}$ s) sofort nach der Reaktion emittierte Gammastrahlung wird quantitativ ausgewertet (PGNAA, Prompt Gamma Neutron Activation Analysis; HIGGINS 1984; GLADNEY et al. 1984; TRUSCOTT & SHAW 1984). Da sich die Li-Kerne bei der Emission des Gammaquants infolge des Stoßimpulses der Neutronen noch bewegen, ist die ^7Li -Linie ($E = 469 - 487$ keV) durch den Dopplereffekt stark verbreitert. Ungünstigerweise wird der Li-Peak von der ^{24}Na -Linie ($E = 472$ keV) überlagert und muß bei Anwesenheit von Natrium im Probenmaterial korrigiert werden (Abb. 2.2).

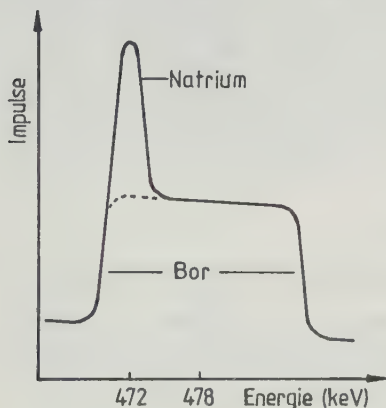


Abb. 2.2: Überlagerung der ^7Li -Linie und ^{24}Na -Linie im Gamma-spektrum. Der ^7Li -Peak ist durch den Dopplereffekt verbreitert. Nach HIGGINS (1984).

Bei der zweiten Methode werden nach einer Neutronenbestrahlung die von Alphateilchen in der Probe erzeugten Spaltspuren ausgewertet (HUGHES et al. 1969; SEITZ & HART 1973; FISHER 1975; FLEISCHER et al. 1975; FURST et al. 1976; MALINKO et al. 1979; FURST 1981). Ein Vorteil dieses Verfahrens ist neben seiner guten Empfindlichkeit die Möglichkeit, Borverteilungen in Gesteins- und Mineralproben im mikroskopischen Bereich aufzuzeichnen. Bei der Verwendung eines Lichtmikroskopes zur Spaltspurenidentifizierung beträgt die räumliche Auflösung $1 - 2 \mu\text{m}$, mit dem Elektronenmikroskop können noch borreichere Partien mit $0,3 \mu\text{m}$ Durchmesser von der Matrix unterschieden werden (HUGHES et al. 1969). Eine Störung durch die konkurrierende

$^6\text{Li}(n,\alpha)$ -Reaktion, die jedoch nur 5–18 % der Spaltspuren einer gleichen Menge Bor produziert, ist bei lithiumhaltigen Proben zu berücksichtigen. Darüberhinaus erzeugt die $^{17}\text{O}(n,\alpha)^{14}\text{C}$ -Reaktion ebenfalls einen störenden Untergrund an Spaltspuren, welcher die Nachweisgrenze gegenüber der theoretischen möglichen (0,1 ppm; FISHER 1975) wesentlich erhöht. Die praktisch erreichbare Nachweisempfindlichkeit der Spaltspurenmethode beträgt für Bor nach Literaturangaben zwischen 0,2 ppm B (CARPENTER 1972; zitiert in FISHER 1975), 1 ppm B (FLEISCHER et al. 1975) und 20 ppm B (FISHER 1975). Die großen Unterschiede dieser Werte sind auf die Verschiedenheit der Probenmaterialien, auf die sich diese Angaben beziehen, zurückzuführen.

Ionensensitive Elektroden

Die Tetrafluoroborat-selektive Elektrode wurde bisher bei Analysen in der Geochemie kaum verwendet, da bei geringen BF_4^- -Konzentrationen ($< 2 \cdot 10^{-4}\text{M}$) unter Standardbedingungen (LANZA & BULDINI 1975) die Reproduzierbarkeit der Meßwerte gering ist. Ursache ist die Hydrolyse des BF_4^- zu $\text{BF}_3\text{OH}^- + \text{HF}$. Diese störende Reaktion kann durch Pufferung mit Hexamethylenetetramin unterdrückt werden. Damit wird eine zufriedenstellende Meßgenauigkeit im Konzentrationsbereich von 10–100 ppm Bor erreicht (relative Standardabweichung $< 10\%$; KLUGER & KÖBERL 1985). Die geochemische Brauchbarkeit ist wegen der Störanfälligkeit gegenüber Begleitonen und durch die relativ hohe untere Meßbereichsgrenze von 10 ppm Bor stark eingeschränkt.

Trennungs- und Anreicherungsverfahren

Zur Trennung des Bors von störenden Ionen sind eine Reihe von Methoden bekannt, von denen nur wenige Eingang in die analytische Geochemie gefunden haben. Häufig wird in geochemischen Arbeiten die Methylboratdestillation nach CHAPIN benutzt (HEIDE & THIELE 1958; EHRLICH & KEIL 1959; WERNER 1959; ERNST & LODEMANN 1965; MILLS 1968).

Die Abtrennung des Bors von der Probenmatrix mit Ionenaustauschern beschreiben MARTIN & HAYES (1952), CALCINS & STENGER (1956), FLEET (1967) und YOSHIMURA et al. (1979). Nur die Arbeit von FLEET bezieht sich auf geologisches Probenmaterial.

In jüngerer Zeit werden in zunehmendem Maße Extraktionsverfahren zur Abtrennung und Anreicherung des Bors verwendet, besondere Bedeutung hat dabei der mit organischen Lösungsmitteln extrahierbare Borsäure-2-Ethyl-1,3-Hexandiol-Komplex erlangt (AGAZZI 1967; DYRRSEN et al. 1969; HOFER et al. 1971; MAIR & DAY 1972; PETERSON & ZOROMSKY 1972;

DONALDSON 1981; AZNAREZ & MIR 1984). AGAZZI bestimmte Bor im Extrakt flammenphotometrisch, bei den restlichen Arbeiten folgt auf die Extraktion eine spektralphotometrische Bestimmung mit dem Lichtbogen als Anregungsquelle.

Zur Borabtrennung mit Hilfe der Flüssig-flüssig-Chromatographie wurden eigene Versuche durchgeführt. Kunststoff-Extraktionssäulen mit einer Füllung aus speziell vorbehandelter Diatomeenerde (ExtubeTM-Extraktionssäulen mit Clin ElutTM -Füllung, Fa. Analytichem International, Harbor City, USA) wurden hierzu mit 2-Ethyl-1,3-Hexandiol-Lösung (20 % in Chloroform) konditioniert. Anschließend wurde die Probenlösung (pH ca. 2) aufgegeben. Bor wurde von der organischen Phase in der Säule als EHD-Komplex festgehalten, während die restlichen Elemente in der wässrigen Lösung abflossen. Mit NaOH-Lösung (0,1 N) wurde Bor dann ausgewaschen und photometrisch mit Carminsäure bestimmt. Da bei ersten orientierenden Voruntersuchungen zu hohe Blindwerte auftraten, wurden die Arbeiten in dieser Richtung nicht weitergeführt.

Die Flüchtigkeit vieler Borverbindungen bei hohen Temperaturen wird bei der Pyrohydrolyse zur Freisetzung des Bors aus der Probenmatrix sowie zur Trennung von anderen Ionen ausgenutzt (WIEDERKEHR & GOWARD 1959; WILLIAMS et al. 1959; EBERLE et al. 1964; MORGAN 1964; McKINLEY & WENDT 1965; FARZANEH et al. 1979). Das fein pulverisierte Probenmaterial wird hierbei auf Temperaturen über 1200°C erhitzt, Bor mit einem Trägergas-Wasserdampfstrom extrahiert und in eine Auffanglösung überführt.

2.2 Auswahlkriterien für eine geeignete analytische Methode

Bei der Wahl einer Analysenmethode zur Bestimmung von Bor in Silikatgesteinen (Granite, Granodiorite, Gneise, Glimmerschiefer, Phyllite) und gesteinsbildenden Mineralen (Glimmer, Feldspäte, Quarz, Apatit) sind folgende Kriterien ausschlaggebend:

- 1) Da Gesteine eine komplex zusammengesetzte Matrix darstellen, ist das Verfahren speziell zur Bestimmung von Bor in **geologischem Probenmaterial** zu entwickeln und an entsprechenden Referenzgesteinen zu überprüfen. Störungen durch Elementkonzentrationen der Gesteinsmatrix sollten vernachlässigbar klein sein,
- 2) der Meßbereich soll zwischen einem ppm und einigen hundert ppm Bor liegen,

- 3) die Analysen sollen im Rahmen der apparativen Möglichkeiten des Institutes für Mineralogie und Petrographie der Universität München durchführbar sein.

Zunächst erschien eine photometrische Bestimmung nach pyrohydrolytischem Aufschluß (FARZANEH et al. 1979) die gestellten Anforderungen am besten zu erfüllen. Bei eingehenden Tests zeigte sich jedoch, daß die Borfreisetzung mit der Pyrohydrolysetechnik nicht vollständig ist (siehe Kap. 2.3), so daß nach einem anderen Analysenverfahren gesucht werden mußte.

2.3 Pyrohydrolytischer Aufschluß und Optimierung der Bor-Freisetzung

Physikalisch – chemische Vorgänge bei der Pyrohydrolyse

Die Vorgänge, welche bei der pyrohydrolytischen Zersetzung silikatischen Probenmaterials ablaufen, sind bis heute nicht exakt untersucht. Genauere Kenntnisse darüber wären aber für das Verständnis und eine eventuelle Verbesserung der Methode wichtig. Nach der Vermutung McKINLEY's (1965) bildet sich bei der Pyrohydrolyse von Metallboriden durch Oxidation mit Wasser H_3BO_3 , welches mit dem Wasserdampf in das Destillat übergeht. NEUBAUER (1982) spekuliert, daß bei der "thermischen Zerstörung des Silikatgitters" Borionen freigesetzt werden, welche mit überschüssigem Fluor zu BF_3 reagieren und so in die Auffanglösung übergehen. Sicher sind die Vorgänge wesentlich komplizierter. Bor ist als Netzwerk-Bildner dem Silizium ähnlich und kann in Gesteinsschmelzen als BO_3^{3-} bzw. als BO_4^{5-} vorliegen, ohne in nennenswertem Umfang in die Gasphase überzugehen. MILLS (1968) beschreibt Experimente mit Tektiten, bei denen nach zweistündigem Erhitzen auf $1400^\circ C$ die Borverluste gemessen wurden. Je nachdem, ob unter trockenen Bedingungen oder unter Überleiten von Wasserdampf erhitzt wurde, betrugen die freigesetzten Bormengen nur 10 % bis 18 % des ursprünglich in der Probe vorhandenen Bors. WILLIAMS et al. (1959) konnten hingegen aus Boratgläsern (Borgehalte >10000 ppm) bei Temperaturen zwischen $1300^\circ C$ und $1350^\circ C$ annähernd 100 % des Bors mobilisieren.

Bor – Freisetzung aus geochemischen Standards

Zehn verschiedene internationale Gesteinsstandards wurden nach der von FARZANEH et al. (1979) beschriebenen Methode mit CaF_2 suprapur im Verhältnis 3:1 vermischt und im H_2O/N_2 -Strom 20 Minuten lang pyrohydrolysiert. Das freigesetzte Bor wurde in einer Na_2CO_3 -Lösung aufgefangen.

Die verwendete Apparatur entsprach in allen wesentlichen Teilen der Originalapparatur von FARZANEH et al.

Zur Vermeidung von Borverlusten durch Adsorption an Gefäßwänden und zur Verhinderung von Kontaminationen der Probenlösungen mit Bor wurden ausschließlich Laborgeräte aus Kunststoff (PTFE, Polyethylen, Polypropylen) oder Quarzglas verwendet. Die mit Proben und Pyrolysat in Berührung kommenden Teile der Pyrohydrolyseapparatur bestanden aus Quarzglas. Ein 2ml–Aliquot des Pyrolysates wurde mit Carminsäurelösung (0,25 % in konz. H_2SO_4) versetzt und die Extinktion bei $\lambda = 610$ nm gemessen. Eichkurven wurden durch analoge Behandlung von Borsäurelösungen bekannter Konzentration (Merck, suprapur) erhalten.

Tab. 2.1: Bormeißwerte internationaler Referenzproben (pyrohydrolytischer Aufschluß und photometrische Messung des Bor–Carminsäurekomplexes nach der Methode von FARZANEH et al. 1979) im Vergleich mit Literaturwerten.

Probe	Borwerte (ppm)					Mittelwert (ppm)	Literaturwerte (ppm)
SDC-1	10						10,7 30 [a]
SCo-1	21	27				24	70 93,2 64 [a] 72,1 [b]
SIM-1	21						<10 [a]
BHVO-1	0						<10 0 [a] 2,3 [b] <5 [c]
MAG-1	7	12	11			10	155 130 [a] 128 [b]
NIM-G	5						<10 [c] 8 [d]
SY-2	4	0	10	11		6	83 84 95 [e] 85 [d]
ASK-1	5						<20 <20 10 [f]
ASK-2	13	20	10			14	153 [g]
SGR-1	96	105	99	97	101	100	30 59 [a]

[a]= FLANAGAN (1976)

[b]= GLADNEY & GOODE (1981)

[c]= FLANAGAN (1973)

[d]= JOHNSON & MAXWELL (1978)

[e]= ABBEY et al. (1975)

[f]= ANALYTISK SPORELEMENT KOMITE NORDEN (1975)

[g]= CHRISTIE (1975)

Die Resultate der zweiundzwanzig durchgeführten Messungen (Tab. 2.1) stimmen bei einem Teil der Gesteinsproben mit den Literaturwerten gut überein (Mica Schist SDC-1, Hawaiian Basalt BHVO-1, Granite NIM-G), bei einigen Proben stellen sich jedoch signifikante Abweichungen der Meßwerte von den Literaturvergleichswerten heraus (Cody Shale SCO-1, Nepheline Syenite STM-1, Marine Mud MAG-1, Syenite SY-2, Green River Shale SGR-1). Bei diesen Abweichungen handelt es sich bis auf eine Ausnahme (Probe SGR-1) um Borminderbefunde. Um mögliche Ursachen dafür zu finden und das Verfahren gegebenenfalls verbessern zu können, wurden die im folgenden beschriebenen Untersuchungen durchgeführt. Soweit nicht anders angegeben ist, wurde hierbei ebenfalls nach der Arbeitsvorschrift von FARZANEH et al. vorgegangen. Zur Erhöhung der Empfindlichkeit wurden jedoch 2 ml Pyrolysat mit 10 ml H_2SO_4 + 10 ml Carminsäurelösung versetzt und nicht auf 50 ml aufgefüllt. Die photometrische Messung erfolgte mit einem Gitterspektralphotometer (Perkin-Elmer, Typ 552) bei $\lambda=610$ nm. Da sich die photometrische Borbestimmung mit Carminsäure in mehreren Arbeiten als zuverlässig erwiesen hat, war das Hauptproblem in der Freisetzung des Bors aus seiner silikatischen Gesteinsmatrix zu suchen.

Variation der Pyrohydrolysetemperatur und Verwendung von Zuschlagstoffen zur Verbesserung der Bor-Freisetzung aus der kristallinen Matrix

Die an den Referenzproben durchgeführten Boranalysen zeigen, daß je nach Gesteinszusammensetzung unterschiedliche Ausbeuten an freigesetztem Bor auftreten. Um eine optimale Freisetzung von Bor aus allen Gesteinstypen zu erzielen, wurde das Analysenverfahren folgendermaßen modifiziert:

- 1) Als Zuschlagstoff zur Probe wurde außer Calciumfluorid auch Natrium-Metasilikat-Nonahydrat und Wolfram-(VI)-Oxid verwendet. WILLIAMS et al. (1959) verwendeten Natrium-Metasilikat als Katalysator zum pyrohydrolytischen Aufschluß von Gläsern. POWELL & MENIS (1958) erzielten mit Wolframtrioxid als Zuschlagstoff bei der pyrohydrolytischen Freisetzung von Fluor (aus anorganischen Fluoriden) eine Ausbeute von 100 % in 10 Minuten bei 825° C.

- 2) Die Pyrohydrolysetemperaturen der Proben wurden variiert. Die erreichte Temperatur wurde mit einem optischen Pyrometer auf ca. 10 Grad genau bestimmt. Um die Farbtemperatur der Probenoberfläche messen zu können, wurde das Schutzgitter um die Sekundärspule des Induktionsofens entfernt. Um sehr hohe Temperaturen ohne Anschmelzen des Accelerator-metalls zu erzielen, wurde mit gutem Erfolg Wolframgranulat anstelle von Eisengranulat verwendet. Die Temperaturmessungen zeigten, daß bei gleichen Einstellwerten am Induktionsofen (Generatorspannung, Induktionsstrom) verschiedene Temperaturen im Probeniegel herrschen. Um konstante, reproduzierbare Temperaturen im Probenraum zu erzielen, müßte bei jeder einzelnen Messung die Temperatur bestimmt werden. Das optische Pyrometer wäre hierzu nur bedingt geeignet, da sich die Quarzglaswandungen des Probenraumes nach kurzer Zeit infolge von Korrosion und Niederschlagsbildung eintrüben und demzufolge sehr oft gereinigt werden müßten. Eine Temperaturmessung mit Thermoelement läßt infolge der Induktionsspannung im Spulenbereich keine exakten Ergebnisse erwarten.
- 3) HAMNER & DE'AETH (1980) verwenden als Zuschlagstoff zur pyrohydrolytischen Separation von Bor aus Si – haltigen Metallegierungen Kupferoxid. Zur Untersuchung der katalytischen Wirkung von Kupfer wurde in zwei Versuchen Kupfergranulat als Acceleratormetall verwendet.
- 4) Da sich nach einiger Zeit in beiden Knien des Überleitungsrohrs vom Probenraum zur Auffangflasche Niederschläge (zum größten Teil aus SiO_2) gebildet hatten, wurde die Form des Überleitungsrohres so abgeändert, daß beide Schenkel mit einem weiten Bogen verbunden waren. Dadurch konnte die Niederschlagsbildung verringert werden, vermutlich durch einen ungestörteren Verlauf der Gasströmung. Die Gefahr einer Kopräzipitation von Bor mit SiO_2 bzw. Adsorption von Bor an der Innenwand des Überleitungsrohres wurde hiermit vermindert.

Tabelle 2.2 zeigt die Versuchsbedingungen und Meßergebnisse. Die Pyrohydrolysedauer betrug 20 Minuten je Probe. In **Abbildung 2.3** sind die Meßergebnisse für die Proben ASK-2 und SY-2 mit 0,6 g Natrium-Metasilikat und 1,5 g WO_3 als Zuschlagstoffe in Abhängigkeit von der Pyrohydrolysetemperatur dargestellt. Man erkennt den steilen Verlauf der Borfreisetzung in einem Temperaturintervall von etwa 80 Grad. Dieses liegt aber für beide untersuchten Proben nicht bei den gleichen Temperaturen. Probe ASK-2 gibt einen großen Teil seines Bors bereits zwischen 1220°C und 1300°C ab während dies bei der Probe SY-2 erst zwischen 1320°C und 1400°C geschieht. Mit einem besseren Analysenverfahren, das im weiteren Verlauf dieser Arbeit entwickelt wurde (in den folgenden Abschnitten beschrieben), ergaben sich Borgehalte von 97 ppm B für die Probe SY-2 und 124 ppm B für die Probe ASK-2.

Tab. 2.2: Bor-Meßresultate von internationalen geologischen Referenzproben mit der Pyrohydrolyseverfahren bei Variation der Pyrohydrolysetemperatur und unter Verwendung verschiedener Zuschlagstoffe.

Probe	Zuschlagstoff (g)	Accelerator (g)	Temperatur (°C)	Bor (ppm)
SY-2	CaF ₂ (0,3)	Fe (13)	1250	13
SY-2	CaF ₂ (0,3)	Fe (13)	1370	13
SY-2	NMS (1,0)	Fe (13)	1350	9
SY-2	NMS (0,6) + WO ₃ (3,0)	Fe (13)	1350	76
SY-2	NMS (0,6) + WO ₃ (1,5)	Fe (13)	1300	29
SY-2	NMS (0,6) + WO ₃ (1,5)	W (13)	1320	44
SY-2	NMS (0,6) + WO ₃ (1,5)	W (13)	1400	97
SY-2	NMS (0,6) + WO ₃ (1,5)	Cu (13)	900	22
SY-2	CaF ₂ (0,3) + WO ₃ (1,5)	Fe (13)	1250	36
SY-2	NMS (0,6) + CrCl ₃ (1,5)	W (13)	n.b.	75
ASK-2	NMS (0,6) + WO ₃ (1,5)	Fe (13)	1250	62
ASK-2	NMS (0,6) + WO ₃ (1,5)	W (5)	1480	96
ASK-2	NMS (0,6) + WO ₃ (1,5)	W (12)	1200	21
ASK-2	CaF ₂ (0,3) + WO ₃ (1,5)	Fe (13)	1250	30
TM-1	NMS (0,8) + WO ₃ (1,8)	W (12)	1350	5170

Abkürzungen:

NMS= Natrium-Metasilikat

TM-1= Turmalin (Indigolith, Brasilien)

Beim Vergleich dieser Werte mit den Freisetzungsdigrammen aus **Abbildung 2.3** fällt auf, daß Probe SY-2 bei 1400° C 100 % ihres eingebauten Bors abgegeben hat, während aus Probe ASK-2 bei 1480° C erst 77 % des Borgehaltes freigesetzt wurden. Noch niedriger ist die Freisetzungsrates beim Turmalin, wo nur etwa 15 % des gesamten Bors aus dem Gitter abgegeben wurden, legt man einen Gehalt von 3,5 % Bor im Turmalin zugrunde (gemessen nach der in Abschnitt 2.6 beschriebenen Methode: 3,5 % Bor; Borgehalte von Turmalinen nach DEER, HOWIE & ZUSSMAN 1962: 9,5–10,8 %B₂O₃).

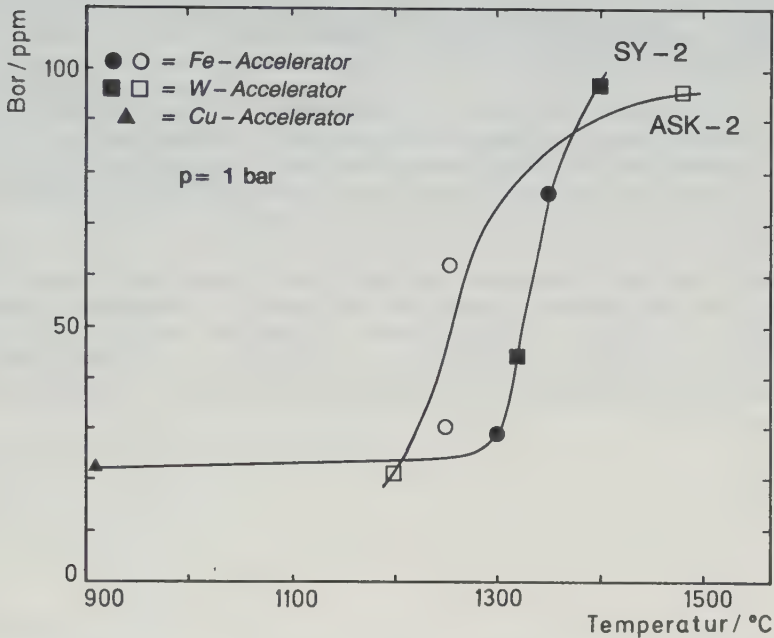


Abb. 2.3: Abhängigkeit der Borfreisetzungsrates von der Pyrohydrolysetemperatur (Pyrohydrolysedauer = 20 min; Zuschlagstoffe: 0,6 g Na-Metasilikat + 1,5 g WO_3).

Untersuchungen von NEUBAUER (1982) haben gezeigt, daß eine Verlängerung der Pyrohydrolysedauer über 20 Minuten keine weitere Freisetzung von Bor bewirkt. Diese Beobachtungen lassen darauf schließen, daß Bor in den Mineralen unterschiedliche Bindungsfestigkeiten aufweist. Je schwächer Bor im Kristallgitter gebunden ist, desto niedrigere Temperaturen sind zur Freisetzung nötig. Besonders fest ist Bor in Turmalin bzw. dessen Hochtemperatur-Umwandlungsphasen gebunden.

Folgerungen

Zur vollständigen Bor-Freisetzung aus Gesteinen und Mineralen sind Temperaturen von mindestens 1400–1500°C erforderlich. Diese Temperaturen setzen einen entsprechend höheren Schmelzpunkt des Accelerator-

metalles voraus und stellen hohe Materialanforderungen an die Pyrohydrolyse-apparatur. Quarzglas wird bei diesen Temperaturen rasch zerstört und ist für Serienanalysen ungeeignet.

Bei der pyrolytischen Zersetzung von Sedimenten und Sedimentgesteinen mit organischen Anteilen destillieren Kohlenwasserstoffe in die Auffanglösung über und bewirken eine zu hohe Extinktion bei der photometrischen Messung. Dieser Vorgang hat wahrscheinlich die gegenüber den Literaturwerten erhöhten Meßwerte der Probe SGR – 1 (siehe Tab. 2.1) verursacht.

Aufgrund der hohen Verdünnung des Bors in der Auffanglösung müssten die Probenlösungen eingeeengt werden, um bei Proben mit Borgehalten unter 50 ppm zu akzeptablen Meßgenauigkeiten zu gelangen. Bei der Einengung borhaltiger Lösungen ist die Gefahr von Verlusten groß, auch dies spricht gegen eine Verwendung der Pyrohydrolysemethode in der geochemischen Spurenanalytik.

2.4 Der {Bor – Azomethin H} – Komplex zur photometrischen Borbestimmung

Der Farbstoff Azomethin H (4 – Hydroxy – 5 – (Salicylidenamino) – 2,7 – Naphtalindisulfonsäure – Na – Salz) wurde als Reagenz zur photometrischen Borbestimmung zuerst von CAPELLE (1961a,b) beschrieben. In der Folgezeit wurde seine Brauchbarkeit zur Boranalyse in Komplexdüngern (HOFER et al. 1971), Wasserproben (GRAFFMANN et al. 1974) und Silikatgläsern (SCHUCKER et al. 1975) untersucht.

Gegenüber anderen bekannten Bor – Nachweisreagentien findet die Bildung des {Bor – Azomethin H} – Farbkomplexes in schwach saurer, wässriger Lösung statt. Neben einer einfacheren Handhabung der Reagentien hat dies den Vorteil einer höheren Empfindlichkeit, da die Probenlösung nicht durch einen Überschuß an H_2SO_4 "verdünnt" wird. Der molare Extinktionskoeffizient des {Bor – Azomethin H} – Komplexes ist größenordnungsmäßig gleich dem des Bor – Carminsäure – Komplexes ($\epsilon_{B-Azomethin\ H\ [415\ nm]} = 6,6 \cdot 10^3$ nach GRAFFMANN et al. 1974; $\epsilon_{B-Carminsäure\ [610\ nm]} = 5,5 - 5,9 \cdot 10^3$ nach MARCZENKO 1976 bzw. MERCK 1977 bzw. eigene Messung).

Wegen dieser Vorzüge wurde die Eignung von Azomethin H anstelle von Carminsäure zur quantitativen Borbestimmung in Gesteinsmaterial untersucht. Zunächst wurden in orientierenden Vorversuchen die Borgehalte geochemischer Referenzproben entsprechend der Analysenvorschrift von SCHUCKER et al. (1975) analysiert.

Verwendete Chemikalien

Substanz	Qualität	Hersteller, Art. Nr.
Azomethin H	p.a.	Merck, No.11962
Ascorbinsäure	p.a.	Merck, No.500074
Essigsäure	p.a.	Merck, No.63E
Ethylendiamintetraessigsäure-Tetranatriumsalz (EDTA)	p.a.	Merck, No.8418
Nitrilotriessigsäure (NTA)	p.a.	Merck, No.8416

Geräte

Die photometrischen Messungen wurden mit einem Zweistrahl-Gitterspektralphotometer (Perkin Elmer, Typ 552) in thermostatisierten 1 cm-Quarzglas-küvetten durchgeführt. Zur Temperaturkonstanthaltung diente ein Thermostatisiergerät mit Umwälzpumpe (Fa. Lauda).

Ergebnisse der Borbestimmung mit Azomethin H

Die aus Messungen internationaler Referenzproben erhaltenen Resultate weichen erheblich von den Literaturwerten ab, außerdem streuen die Meßwerte von Mehrfachbestimmungen extrem stark (Tab. 2.3).

Um den Fehlerursachen auf den Grund zu gehen, wurden Experimente über die Stabilität des {Bor-Azomethin H}-Komplexes durchgeführt. Dabei zeigte sich eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit des molaren Extinktionskoeffizienten. Bei allen nachfolgenden Extinktionsmessungen mit Azomethin H wurden daher thermostatisierte Küvetten verwendet.

Tab. 2.3: Bormeßresultate internationaler Referenzproben, photometrisch bestimmt mit Azomethin H:

(A)= unter Lichtzutritt, (B)= unter Lichtabschluß.

Probe	(A) Bor (ppm)					(B) Bor (ppm)		Literaturwerte (ppm)	
ASK-1	63							<20 <20 10 (a)	
ASK-2	105	100	109	99	81	38	25	153 (b)	
SY-2	80	44				56		83 84 95 (c)	85 (d)
SDC-1	85	0				3		10 (e)	
SCo-1	93	0				33		70 93 64 (e)	
BHVO-1	118	0				25		<10 (e)	
MAG-1	108	19				20		155 130 (e)	
NIM-G	61	15				35	0	<10 (f) 8 (d)	

(a) ANALYTISK SPORELEMENT KOMITE NORDEN (1975)

(b) CHRISTIE (1975)

(c) ABBEY et al. (1975)

(d) JOHNSON & MAXWELL (1978)

(e) FLANAGAN (1976)

(f) FLANAGAN (1973)

Als nächstes wurde die Lichtempfindlichkeit des Komplexes untersucht. Hierzu wurden Probenlösungen einer geochemischen Referenzprobe (USGS SCo-1) hergestellt, nach Vorschrift gepuffert sowie EDTA/NTA-Lösung und Azomethin H-Lösung zugegeben. Ab Zugabe des Farbreagenzes wurden die Lösungen in vollkommen abgedunkelten Behältern aufbewahrt und nur während der photometrischen Messung dem Licht ausgesetzt. Parallel dazu wurde eine zweite Versuchsreihe mit gleich hergestellten Probenlösungen unter Lichteinwirkung (Leuchtstoffröhrenbeleuchtung) durchgeführt. Nach 20 Minuten und 90 Minuten Standzeit wurden die Absorptionsspektren im Bereich von 370–450 nm aufgezeichnet. Es ergab sich ein signifikanter Unterschied zwischen belichteter und unbelichteter Probe (Abb. 2.4). Der spektrale Absorptionsverlauf der abgedunkelten Probe ist flach und ändert sich innerhalb der ersten 90 Minuten nach Azomethin H-Zugabe nur schwach (Abb. 2.4B). Die Absorptionskurve der belichteten Probe zeigt hingegen bereits nach 20 Minuten Standzeit ein deutliches Maximum bei 385 nm, dessen Höhe sich in den folgenden 70 Minuten um den Faktor 11 vergrößert (Abb 2.4A).

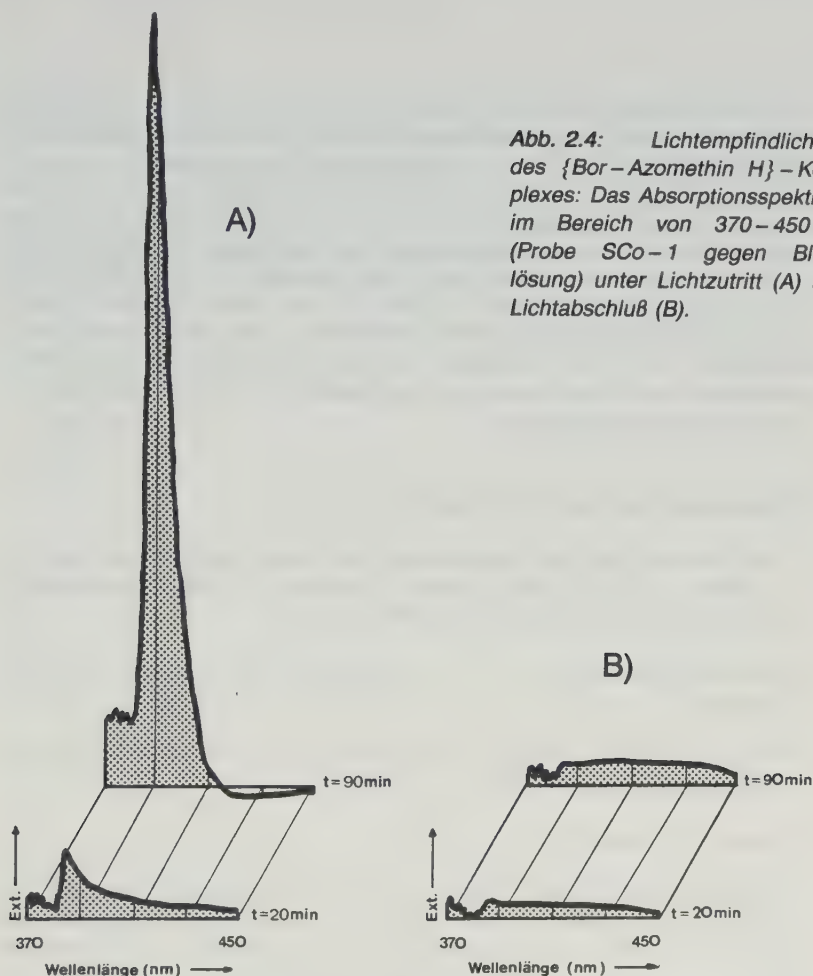


Abb. 2.4: Lichtempfindlichkeit des {Bor-Azomethin H}-Komplexes: Das Absorptionsspektrum im Bereich von 370–450 nm (Probe SCo-1 gegen Blindlösung) unter Lichtzutritt (A) und Lichtabschluß (B).

Die widersprüchlichen Angaben in der Literatur über die Wartezeit zur Farbentwicklung des {Bor-Azomethin H}-Komplexes (GRAFFMANN et al. 1974) mögen zum Teil in diesem beobachteten photochemischen Effekt begründet sein.

Wegen dieser schwer kontrollierbaren Lichtempfindlichkeit ist eine Verwendung des Farbstoffes Azomethin H zum photometrischen Bornachweis in der geochemischen Spurenanalytik ungünstig.

2.5 Carminsäure als Farbkomplexbildner zur photometrischen Borbestimmung

In konzentriert schwefelsaurem Milieu bildet Carminsäure mit Bor einen gefärbten Chelat-Komplex, der zur spektralphotometrischen Borbestimmung geeignet ist (HATCHER & WILCOX 1950; CALCINS & STENGER 1956; CALLICOAT & WOLSON 1959; GOWARD & WIEDERKEHR 1962; FLEET 1967; KOCH & KOCH-DEDIC 1974; FARZANEH et al. 1979; SAMSONI & SZELECZKY 1980). Die Extinktion von Bor-Carminsäurelösungen hängt außer von der Borkonzentration von verschiedenen anderen Faktoren ab, die im folgenden untersucht wurden.

Optimierung der Carminsäurekonzentration

Um eine optimale Carminsäurekonzentration für Spurenbestimmungen von Bor zu ermitteln, wurden folgende Absorptionsspektren mit einem Zweistrahl-Gitterspektralphotometer aufgezeichnet (Abb. 2.5):

- 1) Carminsäurelösung gegen H_2O bei unterschiedlichen Carminsäurekonzentrationen,
- 2) Bor-Carminsäure-Lösungen gegen H_2SO_4 bei unterschiedlichen Carminsäurekonzentrationen,
- 3) Differenzspektren von 1 und 2.

Als Lösungsmittel diente in allen Fällen H_2SO_4 (konz., 98 %). Die Borkonzentration der Bor-Carminsäurelösungen wurde mit Borsäure auf $14 \mu g$ B/100 ml eingestellt. Die Kurven 3 aus Abb. 2.5 entsprechen der Absorption des reinen Bor-Carminsäure-Komplexes, sie erreichen ein annähernd plateauförmiges Maximum zwischen 580 nm und 615 nm. Da die Carminsäure selbst bei Wellenlängen kleiner etwa 605 nm stark absorbiert (Kurven 1 in Abb. 2.5), ist die photometrische Messung am zweckmäßigsten im Bereich zwischen 605 nm und 615 nm durchzuführen.

Bei niedrigen Konzentrationen des Farbreagenzes von 5 mg Carminsäure / 100 ml Lösung (Abb. 2.5a) ist die Extinktion des Bor-Carminsäure-Komplexes nur etwa halb so groß wie bei Konzentrationen von 25 mg Carminsäure / 100 ml (Abb. 2.5b) und 50 mg Carminsäure / 100 ml (Abb. 2.5c). Vermutlich ist bei der niedrigen Carminsäurekonzentration der Farbstoffüberschuß zu gering, um das gesamte Bor zu komplexieren. Analoge Ergebnisse wurden bei einer Borkonzentration von $2,5 \mu g$ / 100 ml erhalten. Um einen maximalen Extinktionswert zu erzielen, wäre es demnach am

günstigsten, die photometrische Messung bei hohen Carminsäurekonzentrationen durchzuführen. Da aber der Anteil des Farbreagenzes selbst an der Extinktion der Meßlösungen zweckmäßigerweise minimal sein sollte, ist eine möglichst niedrige Carminsäurekonzentration anzustreben. Eine Konzentration von 50 mg Carminsäure / 100 ml Meßlösung ist für Borbestimmungen im Spurenbereich ($0-50\mu\text{g}$ / 100 ml Meßlösung) optimal und wurde bei allen folgenden Messungen eingehalten.

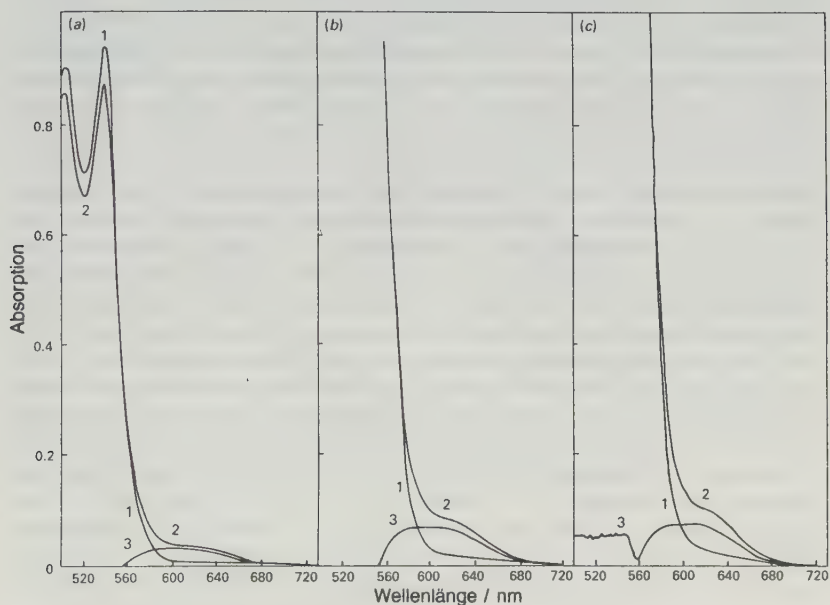


Abb. 2.5: Absorptionsspektren (nach eigenen Messungen) von:

- 1– Carminsäurelösung gegen H_2SO_4
- 2– Bor– Carminsäure – Chelat gegen H_2SO_4
- 3– Differenz von Kurve 1 und Kurve 2.

(a) Carminsäurekonzentration = 5 mg/100 ml

(b) Carminsäurekonzentration = 25 mg/100 ml

(c) Carminsäurekonzentration = 50 mg/100 ml

Zeitlicher Verlauf der Extinktion und Temperaturabhängigkeit

Die Extinktion der Bor–Carminsäure–Lösung nimmt vom Reaktionsbeginn an stetig zu und erreicht nach einer von der Reaktionsgeschwindigkeit abhängigen Zeitspanne einen konstanten Wert. Über den genauen Verlauf der zeitlichen

Absorption liegen aus der Literatur unterschiedliche Angaben vor (CALLICOAT & WOLSON 1959; SAMSONI & SZELECZKY 1980; FARZANEH et al. 1979; NEUBAUER 1982). Die Komplexbildungsgeschwindigkeit hängt wesentlich vom Wassergehalt der Meßlösung ab und nimmt mit sinkender Schwefelsäurekonzentration zu (CALLICOAT & WOLSON 1959). Die Stabilität des Bor – Carminsäure – Komplexes nimmt jedoch mit steigendem Wassergehalt ab (CALLICOAT & WOLSON 1959; SAMSONI & SZELECZKY 1980), so daß eine möglichst hohe Säurekonzentration anzustreben ist.

Ein anderer Faktor, der die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflußt, ist die Reaktionstemperatur. SAMSONI & SZELECZKY (1980) stellten fest, daß bei Erwärmen der Reaktionslösungen die Empfindlichkeit der Bor – Nachweisreaktion mit Carminsäure bedeutend herabgesetzt wird.

Um den zeitlichen Verlauf und die Temperaturabhängigkeit der Reaktion genauer zu untersuchen, wurde eine Probenlösung (Borgehalt 7,5 ppm) mit 10 ml Carminsäurelösung ($50\mu\text{g}$ Carminsäure / 100 ml) versetzt und anschließend in zweiminütigen Zeitabständen das Absorptionsspektrum im Wellenlängenbereich von 500–720 nm gegen eine Reagentienblindlösung bei Raumtemperatur aufgezeichnet. Zu einer zweiten Probenlösung wurde bei 0°C Carminsäurelösung gegeben, anschließend wurde die spektrale Lichtabsorption bei max. 10°C aufgezeichnet. Die Küvetten wurden mit einem Thermostatisiergerät (Fa. Lauda) auf diese Temperatur heruntergekühlt. Dabei setzt bei der ungekühlten Lösung die Reaktion sofort ein und erreicht nach ca. 25 Minuten ein Gleichgewicht (Kurve 1 in Abb. 2.6). Bei Veränderung der Temperatur der Meßlösung im Bereich von $17\text{--}25^\circ\text{C}$ bleibt die Extinktion konstant. Dagegen beginnt bei 10°C erst nach ca. 8 Minuten eine meßbare Extinktion, ein stabiler Gleichgewichtszustand ist selbst nach 100 Minuten Standzeit noch nicht erreicht (Kurve 2 in Abb. 2.6).

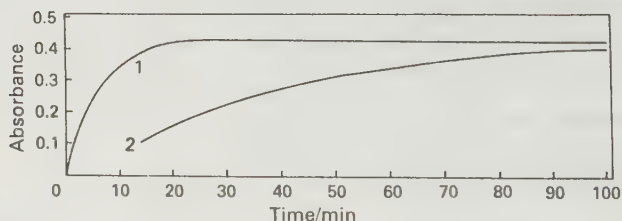


Abb. 2.6: Absorption des Bor – Carminsäurekomplexes in Abhängigkeit von der Reaktionszeit.

1 – Reaktionstemperatur = 22°C

2 – Reaktionstemperatur $< 10^\circ\text{C}$

2.6 Extraktion von Bor mit 2 – Ethyl – 1,3 – Hexandiol (EHD)

Von den bekannten Verfahren zur Separation des Bors wurde die Flüssig – Flüssig – Extraktion mit 2 – Ethyl – 1,3 – Hexandiol wegen ihrer guten Bor – Selektivität gewählt und auf Brauchbarkeit für die hier gestellten analytischen Aufgaben untersucht.

Bei dieser Methode wird Bor als Borsäure mit EHD komplexiert. Der nur im sauren Bereich stabile Bor – EHD – Komplex (Borsäureester) ist in organischen Lösungsmitteln leichter als in Wasser löslich und kann mit geeigneten organischen Flüssigkeiten extrahiert werden (AGAZZI 1967; DYRSSEN 1969).

Um den Verteilungskoeffizienten des Bor – EHD – Komplexes experimentell abzuschätzen, wurden 100 ml einer Eichprobenlösung mit 30 µg Bor einer einmaligen Extraktion mit 20 ml EHD – Lösung (20 % in CHCl_3) unterworfen. Eine zweite Eichprobe mit ebenfalls 30 µg Bor / 100 ml wurde zweimal extrahiert. Anschließend wurde Bor mit 20 ml NaOH in die wässrige Phase rückextrahiert (sog. "stripping process") und photometrisch mit Carminsäure bestimmt. Der Verteilungskoeffizient kann bei den in Frage kommenden niedrigen Konzentrationen als konzentrationsunabhängig angesehen werden. Unter der Annahme, daß die gemessenen Extinktionen proportional den Bor – EHD – Chelatmengen in den organischen Phasen sind, läßt sich aus dem Verhältnis der Extinktion der einmal extrahierten Probe ($E_1 = 0,143$) zur Extinktion der zweifach extrahierten Probe ($E_2 = 0,162$) der Verteilungskoeffizient K nach dem NERNST'schen Verteilungssatz berechnen:

$$K = CA / CB = 5 \cdot (2E_{12} - 1) / (1 - E_{12}) = \underline{32,6}$$

CA = Konzentration B – EHD – Chelat in der organischen Phase

CB = Konzentration B – EHD – Chelat in der wässrigen Phase

E_{12} = Verhältnis E_1 / E_2

Daraus folgt, daß sich bei jedem Extraktionsschritt 86,9 % Bor in der Chloroform – Phase lösen und nach zwei Extraktionen somit 98,3 % des in der Probenlösung ursprünglich enthaltenen Bors extrahiert werden. Eine zweimalige Extraktion mit EHD – Lösung ist zur Bor – Separation ausreichend, wenn Eichstandards und Blindproben unter gleichen Bedingungen wie die Proben behandelt werden.

AGAZZI (1967) beschreibt experimentelle Parameter für die Extraktion von 100 Mikrogramm Bor mit EHD (20 % in Methylisobutylketon) im Mikrogramm – Bereich, GRAFFMANN et al. (1974) extrahierten mit EHD (20 % in CHCl_3) Bor – Spuren aus Wasserproben.

Die Eignung der EHD-Extraktion für die Borabtrennung und Boranreicherung aus geologischem Probenmaterial wurde überprüft, indem Gesteinsproben nach einem Sodaaufschluß einer zweimaligen Extraktion mit EHD-Lösung (20 % in CHCl_3) unterworfen wurden. Nach Rückextraktion in die wässrige Phase mit NaOH (0,5 N) wurde Bor mit Carminsäure spektralphotometrisch bestimmt.

Experimentelle Parameter zur EHD-Extraktion

Für eine optimale Bor-Ausbeute erwiesen sich bei diesen Vorversuchen mit Gesteinsproben (Granit, Syenit) folgende Parameter als günstig:

A) Extraktion:

pH-Wert der Aufschlußlösung: unkritisch, etwa pH 1

Verhältnis wässrige Phase / organische Phase: unkritisch, etwa 5:1 bis 2:1

EHD-Konzentration: 20 % in CHCl_3

Extraktionsdauer: soll für alle Proben und Eichproben einer Meßreihe konstant sein und zwischen 60 s und 120 s liegen.

B) Rück-Extraktion:

NaOH-Konzentration bei der Rückextraktion: 0,5 N

Verhältnis wässrige Phase / organische Phase: unkritisch, soll jedoch konstant sein für alle Proben und Eichproben einer Meßreihe, zwischen 1:2 und 1:4

Extraktionsdauer: wie oben, zwischen 60 s und 120 s.

Gefäßmaterialien

Versuchsweise wurden Blindlösungen in Scheidetrichtern aus gewöhnlichem Gerätéglass mit EHD-Lösung 1–2 Minuten lang geschüttelt und der Borgehalt nach Rückschütteln in die wässrige Phase mit Carminsäure bestimmt. Dabei konnte festgestellt werden, daß sich zwischen 25 µg und 53 µg Bor aus dem Glas gelöst hatten. Um die Gefahr einer Kontamination der Probenlösungen mit Bor aus gewöhnlichem Labor- und Apparätéglass (in der Regel Borosilikatgläser) auszuschließen, wurde für alle anderen Analysen nur Laborgerät aus hochreinem Quarzglas (Bechergläser), TPX-Kunststoff (Becher), Polyethylen (Deckel, Aufbewahrungsflaschen) und PTFE (Scheidetrichter) verwendet.

2.7 Analysenvorschrift zur Borbestimmung mit Carminsäure nach EHD – Extraktion

Die Untersuchungen führten zu einem Analysenverfahren, mit dem Bor-Spuren in geologischem Probenmaterial quantitativ in zufriedenstellendem Maße bestimmt werden können. Abb. 2.7 zeigt die einzelnen Analysenschritte.

- ① Soda-Schmelzaufschluß im Pt-Tiegel



1000 °C / 1h
Na₂CO₃ + Probe

- ② Leaching with HCl in TPX-Bechergläsern



Schmelzkuchen +
HCl (1:1)

- ③ Bildung des Bor-2-Ethyl-1,3-Hexandiol-Komplexes
und Extraktion in PTFE-Scheidetrichtern



HCl – saure Probenlösung
(pH 1) +
EHD-CHCl₃-Lösung (1:4)

- ④ Stripping-Prozess mit NaOH (0.5 N) in PTFE-Scheidetrichtern

- ⑤ Photometrische Bestimmung mit Carminsäure in
konz. H₂SO₄-Milieu (λ = 610 nm)

Abb. 2.7: Schematischer Gang einer Boranalyse nach der im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelten Methode.

Verwendete Chemikalien

Substanz		Qualität	Hersteller
Natriumkarbonat, wasserfrei	Na_2CO_3	p.a.	Merck, No.6392
Salzsäure, konz.	HCl	p.a.	Merck, No.319
Schwefelsäure, konz.	H_2SO_4	p.a.	Merck, No.731
2-Ethyl-1,3-Hexandiol	EHD	p.a.	Merck, No.820032
Chloroform, stabilisiert mit Ethanol	CHCl_3	p.a.	Merck, No.2445
Natriumhydroxid-1-Hydrat	$\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	suprapur	Merck, No.6466
Carminsäure	$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_{13}$	p.a.	Merck, No.211
Borsäure	H_3BO_3	suprapur	Merck, No.765

Reinigung der Geräte

Um an die Gefäßwände adsorbiertes Bor bzw. in Gefäßwandporen der Kunststoffbehälter fixiertes Bor-EHD zu entfernen, wurden alle Gefäße vor ihrer Verwendung zuerst mit HCl (5 N) gereinigt, anschließend mehrfach mit heißem H_2O gespült und im Trockenschrank bei 100°C ausgedämpft. Die zum Lösen der Schmelzkuchen benutzten Kunststoffbecher wurden zusätzlich mit konzentrierter HF gereinigt, um anhaftende Kieselsäurereste zu entfernen.

Herstellung der Lösungen

Alle verwendeten Lösungen wurden in Kunststoffgefäßen angesetzt und aufbewahrt. Flüssigkeiten wurden mit Kunststoffmeßgefäßen bzw. Gilson-Pipetten abgemessen. Als H_2O wurde einfach destilliertes Leitungswasser verwendet.

Salzsäurelösungen (4 N und 0,1 N): Durch Verdünnen der konzentrierten Säure mit H_2O hergestellt.

EHD-Lösung: Lösen von 200 ml EHD in 300 ml Chloroform und Auffüllen auf 1000 ml.

Natronlauge (0,5 N): 5,8 g Natriumhydroxyd-1-Hydrat in H_2O lösen und auf 1000 ml auffüllen.

Carminsäurelösung: Herstellung durch Auflösen von 100 mg Carminsäure in

200 ml konzentrierter Schwefelsäure unter ständigem Rühren (Magnetrührer, Gefäß zum Abhalten von Feuchtigkeit aus der Luft verschlossen halten).

Bor – Eichstandards: Zuerst wurden 0,5716 g Borsäure in H_2O gelöst und auf 1000 ml aufgefüllt. Die so erhaltene Vorratslösung enthält $100 \mu\text{g}$ Bor / ml und ist im Gegensatz zu verdünnteren Lösungen stabil und mehrere Monate haltbar. Bei Bedarf wurden Teilmengen dieser Lösung abpipettiert und in Plastikmeßkolben auf die gewünschten Borkonzentrationen verdünnt. Anschließend wurde dieselbe Säurestärke wie bei den Gesteinsprobenlösungen mit Salzsäure (4 N) eingestellt.

Meßapparat

Die Absorptionsmessungen wurden mit einem Zweistrahl – Gitterspektralphotometer (Hersteller Perkin Elmer, Gerätetyp 552) bei einer Spaltbreite von 1 nm durchgeführt. Die Aufzeichnung der Spektren und Zeit – Extinktions – Kurven erfolgte mit einem elektrisch gekoppelten Y – Schreiber (Fa. Perkin Elmer, Gerätetyp 561). Als Meßküvetten dienten Quarzglasküvetten mit einer optischen Schichtdicke von 50 mm.

Aufschluß

1 g Probenmaterial (analysenfein) werden in einem Platintiegel mit 6 g Soda vermengt und mit 1 g Soda bedeckt. Darauf wird der mit einem Platindeckel lose verschlossene Tiegel in einen 500 Grad heißen Muffelofen gestellt. Die Temperatur wird mit maximaler Aufheizrate (etwa 400 Grad pro Stunde) auf 1000°C gesteigert. 30 Minuten nach Erreichen dieser Temperatur wird der Tiegel herausgenommen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Den Schmelzkuchen laugt man in einem abgedeckten 100 ml – Plastikbecher (TPX) mit etwa 25 ml HCl (4 N) aus. Die Säuremenge soll so bemessen sein, daß nach Auflösen der Karbonate ein pH von 1 – 2 vorliegt. Anschließend (nach ca. 10 – 20 Stunden) werden die Platingeräte mit H_2O abgespült und mit einem PTFE – Stab oder einer PTFE – Pinzette entfernt. Das gelöste CO_2 wird durch Umrühren und gelindes Erwärmen auf der Heizplatte (max. 40°C) ausgetrieben, der ungelöste Rückstand (überwiegend Kieselsäure) wird mit einem PTFE – Stab zerstoßen. Danach filtriert man über ein Rundfilter (Schleicher & Schüll, $\phi = 125 \text{ mm}$, No. 589¹) in eine 250 ml – Polyethylenflasche. Filtrierrückstand und Filterpapier werden mit verdünnter HCl (0,1 N) gründlich ausgewaschen. Das Volumen der Aufschlußlösung wird mit H_2O auf 100 ml aufgefüllt (Strichmarke auf der Polyethylenflasche). Versuche haben gezeigt, daß die so hergestellten Lösungen mindestens einige Wochen ohne Borverluste haltbar sind.

Extraktion

Zu 100 ml Aufschlußlösung werden 20 ml EHD-Lösung (20 % in CHCl_3) gegeben und in der Polyethylenflasche 120 Sekunden intensiv durchgeschüttelt (Kottermann Rundschütteltisch bei höchster Stufe). Der Flascheninhalt wird in einen Scheidetrichter überführt. Nach vollständig erfolgter Phasentrennung wird die organische Phase in eine 50 ml-Polyethylenflasche abgelassen. Mit der übrigen wässrigen Phase wird die Extraktionsprozedur wiederholt. Die vereinigten organischen Extrakte werden in einer 50 ml-Polyethylenflasche mit 20 ml NaOH (0,5 N) 120 Sekunden geschüttelt. Nach Phasentrennung in einem Scheidetrichter wird der wässrige "Rück"-Extrakt mit H_2O auf 50 ml verdünnt (Meßkolben).

Bei Aufschlußlösungen mit Borgehalten kleiner $10 \mu\text{g}$ wird mit **exakt** 10 ml NaOH (0,5 N) rückextrahiert und nicht weiter verdünnt.

Photometrische Bestimmung

1 ml der extrahierten Probenlösung wird in einen Quarzglasbecher pipettiert und mit einem Tropfen HCl (konz.) versetzt. Unter Kühlung im Wasserbad werden nacheinander je 5 ml H_2SO_4 (konz.) und Carminsäurelösung (0,5 mg Carminsäure pro ml H_2SO_4) hinzugegeben. Nach einer Standzeit von 60 Minuten wird die Extinktion der Lösung in einer Quarzglasküvette (opt. Schichtdicke 50 mm) bei einer Wellenlänge von 610 nm gegen eine Reagentienblindlösung gemessen. Beim Eingießen der Meßlösungen in die Küvette ist es unvermeidlich, daß feinste Luftbläschen mitgerissen werden. Erst nachdem diese durch die Auftriebskraft aus dem Strahlengang gewandert sind (was durch die hohe Viskosität der konzentriert schwefelsauren Lösung einige Minuten dauern kann), bleibt die Extinktion konstant und kann registriert werden.

Auswertung der Messungen

Innerhalb einer Meßreihe werden zusammen mit 1 bis 14 Probenlösungen mindestens 5 synthetische Eichproben und eine Blindprobe der selben Extraktionsprozedur unterworfen. Aus den Extinktionswerten und den bekannten Borgehalten der Eichproben (in μg) kann durch lineare Regression eine Eichgerade aufgestellt werden. Das LAMBERT-BEER'sche Gesetz ist bis mindestens $5 \mu\text{g}$ Bor / 10 ml Meßlösung linear. Die sich in der Praxis ergebende Ausgleichsgerade verläuft nicht immer exakt durch den Nullpunkt. Eine Eichgeradenaufstellung durch den Nullpunkt (z.B. mit der Schwerpunktsmethode) ergibt meist höhere Standardabweichungen und ist deshalb zur Auswertung der Bormessungen weniger geeignet. Aus der Eichgeraden kann

der Borgehalt der Probenlösungen direkt abgelesen bzw. berechnet werden.

Natriumkarbonat enthält immer Spuren von Bor, eigene Analysen (Merck Na_2CO_3 , No. 6392, p.A.) ergaben Borgehalte bis 1 ppm. Deshalb ist der Borgehalt der zum Aufschluß verwendeten Soda mit der beschriebenen Methode zu bestimmen und von dem aus der Eichgeraden ermittelten Borgehalt der Proben abzuziehen. Die Borkonzentration in der Probe (in ppm) ergibt sich nach dieser Subtraktion durch Division mit der Probeneinwaage (in g).

2.8 Bestimmung der Borgehalte internationaler Referenzproben

Um die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit des ausgearbeiteten Analysenverfahrens zu überprüfen und zu spezifizieren, wurden die Borgehalte von 14 internationalen geochemischen Referenzproben gemessen. Tabelle 2.4 zeigt die einzelnen Meßwerte, ihre Mittelwerte und Standardabweichungen. In Tabelle 2.5 sind die Mittelwerte im Vergleich mit Literaturwerten dargestellt.

Tab. 2.4: Borgehalte internationaler geochemischer Referenzproben. Bestimmung mit der in Kap. 2.6 beschriebenen Methode (Sodaufschluß, EHD-Extraktion, photometrische Messung mit Carminsäure).

Probe	Borgehalt (ppm)					Mittelwert (ppm)	rel. Standardabweichung (%)
ZGI-TB	83	87	76	86		83	5
ZGI-GM	9	7	5	7	7	7	18
SY-2	92	92	93	95	104	95	5
MAG-1	132	139	140			137	3
SDC-1	13	15	20	16		16	16
DTS-1	9	12	9	9	10	10	11
SCo-1	71	76	68	78	78	74	5
BHV0-1	2	3	2	1	3	2	34
SGR-1	41	37	43			40	6
NIM-G	5	6	8	6		6	17
ASK-1	20	14	16	17		17	13
ASK-2	125	130	123	118	125	124	3
BCS-375	13					---	--
BCS-376	11					---	--

Tab. 2.5: Vergleich eigener Messungen von internationalen Referenzproben (Mittelwerte aus Tab. 2.4) mit Literaturwerten.

Probe	Bor (ppm)	Literaturwert (ppm)	Methode ⁽¹⁾	Quelle
ZGI-TB	83	92	00S,00J	FLANAGAN (1973)
		118	00S	HUBER-SCHAUSBERGER et al. (1970)
ZGI-GM	7	11	00S	HUBER-SCHAUSBERGER et al. (1970)
		13	00S,00J,00R	FLANAGAN (1973)
SY-2	95	33	00S	ABBEY et al. (1975)
		77	00S	ABBEY et al. (1975)
		83	BVS	ABBEY et al. (1975)
		84	OVS	ABBEY et al. (1975)
		87	FOS	OWENS et al. (1982)
		95	FYJ	ABBEY et al. (1975)
		110	OVS	ABBEY et al. (1975)
MAG-1	137	178	000	ABBEY et al. (1975)
		128	00R	GLADNEY et al. (1981)
		130	00S	FLANAGAN (1976)
		138	FOS	OWENS et al. (1982)
SDC-1	16	155	00S	FLANAGAN (1976)
		10,7	00S	FLANAGAN (1976)
DTS-1	10	30	00S	FLANAGAN (1976)
		5	000	FLANAGAN (1976)
		<10	00S	HUBER-SCHAUSBERGER et al. (1970)
SCo-1	74	20	000	FLANAGAN (1976)
		64,4	00R	FLANAGAN (1976)
		70	00S	FLANAGAN (1976)
		72,1	00R	GLADNEY et al. (1981)
		93,2	00S	FLANAGAN (1976)

Tab. 2.5 (Forts.): Vergleich eigener Messungen von internationalen Referenzproben (Mittelwerte aus Tab. 2.4) mit Literaturwerten.

Probe	Bor (ppm)	Literaturwert (ppm)	Methode ⁽¹⁾	Quelle
BHVO-1	2	0	OOS	FLANAGAN (1976)
		2,3	OOR	GLADNEY et al. (1981)
		<5	FOS	OWENS et al. (1982)
		<10	OOS	FLANAGAN (1976)
SGR-1	40	29,8	OOS	FLANAGAN (1976)
		50,4	OOR	GLADNEY et al. (1981)
		58,8	OOS	FLANAGAN (1976)
NIM-G	6	10	OOO	FLANAGAN (1973)
ASK-1	17	17	OOS	ANALYTISK SPORELEMENT KOMITE NORDEN (1975)
ASK-2	124	153	OOS	ANALYTISK SPORELEMENT KOMITE NORDEN (1975)

(1) Zur Beschreibung der analytischen Methoden wurde folgender Dreibuchstabencode verwendet (nach einem Vorschlag von ABBEY et al. (1975):

1. Stelle: Probenvorbehandlung, Aufschluß

B= Pelletisierung
F= Schmelzaufschluß
0= keine Angaben

2. Stelle: Probenseparation, Anreicherung

D= fraktionierte Destillation
V= Volatilisierung (z.B. im Lichtbogen)
Y= Extraktion mit einem Lösungsmittel
0= keine Angaben

3. Stelle: Meßmethode

J= Photometrie
S= Spektrographie
R= Radiometrie, Neutronenaktivierung
0= keine Angaben

An 5 Proben wurden von Dr. GRALLATH (Laboratorium für Reinststoffe des Max-Planck-Institutes für Metallforschung, Institut für Werkstoffwissenschaften) Vergleichsanalysen durchgeführt. Zur Analysenmethode:

Die Proben wurden mit Soda bei 1100 °C aufgeschlossen. Die Aufschlußmasse wurde in HCl (1:1) gelöst und Bor mit 2-Ethyl-1,3-Hexandiol extrahiert. Anschließend wurde mit NaOH rückgeschüttelt und Bor emissions-spektrographisch mit ICP-Anregung gemessen. Tabelle 2.5 a zeigt die Meßergebnisse im Vergleich mit eigenen Analysenwerten.

Tab. 2.5a: Vergleich eigener Analysen mit Analysen von GRALLATH.

Probe	A) Bor (ppm)	B) Bor (ppm)
SY-2 Syenit	91 (s=5; n=9)	95 (s=5; n=5)
7925 Diorit	46 (s=2; n=7)	56 (n=1)
7925 Hornblende	4,7 (s=0,6; n=8)	11 (n=1)
4297 Muskovit	51 (s=3; n=7)	30 (n=1)
M 53 Alkalifeldspat	2,1 (s=0,25; n=8)	3,6 (n=1)

A) Analysenwerte von GRALLATH

B) eigene Analysen

2.9 Fehlerbetrachtung

Einwaagefehler

Die zur Probeneinwaage verwendete Analysenwaage arbeitet auf ca. 0,1 mg genau, bei einer Probenmenge von 1000 mg resultiert daraus ein relativer Fehler von 0,1 %. Der Wägefehler bei der Eichsubstanzeinwaage (H_3BO_3) ist dementsprechend $0,1 \text{ mg} / 571,6 \text{ mg} = 0,017 \text{ \%}$. Durch Adhäsion von Substanz an das Wägeschiffchen erhöhen sich diese Fehler geringfügig. Wesentlich größer sind demgegenüber die Ungenauigkeiten, welche beim Pipettieren und Einstellen von Konzentrationen auftreten, sie liegen einschließlich Verdunstungsverlusten bei etwa 1 %.

Der Gesamtfehler beim Abmessen von Substanzmengen ergibt sich aus den Einzelfehlern (Abb. 2.8) nach dem GAUß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz, er beträgt in der Probenmeßlösung

$$f = \sqrt{(1/(50 \cdot 10))^2 \cdot 0,1^2 + (-1000 / (2500 \cdot 10))^2 \cdot 0,5^2 + (1000/(50 \cdot 10))^2 \cdot 0,01^2 + (-1000 / (50 \cdot 100))^2 \cdot 0,1^2} = 0,07 \text{ [mg ml}^{-1}\text{]}.$$

Dies entspricht einem relativen Fehler von 3,5 % bei 100 mg Einwaage.

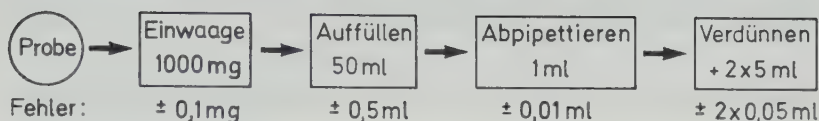


Abb. 2.8: Zufällige Fehler beim Abmessen und Verdünnen.

Substanzverluste

Während des Analysenganges können durch diverse Vorgänge Borverluste auftreten:

- 1) Abdampfen von Bor beim Schmelzaufschluß,
- 2) unvollständiger Aufschluß des Probenmaterials,
- 3) Verspritzen von Lösung durch CO_2 -Entwicklung beim Lösen des Schmelzkuchens,
- 4) Zurückbleiben von Bor im Filtermaterial und Adsorption an die frisch gefällte Kieselsäure,
- 5) unvollständige Phasentrennung bei der Extraktion,
- 6) Versprühen von Lösung durch exotherme Reaktion der Probenlösung mit H_2SO_4 bei der Farbkomplexbildung.

Da Bor bei den gewählten Aufschlußbedingungen ($T < 1000^\circ \text{C}$, alkalische Schmelzreaktion, trockenes System) wenig mobil ist, dürfte der unter Punkt 1 erwähnte Fehler äußerst gering sein. Alle anderen Fehlergrößen hängen wesentlich von der Umsicht und dem manuellen Geschick des Analytikers ab.

Reagentienblindwerte

Die verwendeten Säuren und das Natriumkarbonat enthalten praktisch immer Spuren von Bor. Analysen ergaben für HCl (4 N) einen Blindwert von 0,2 ppm Bor. Na_2CO_3 enthielt, wie bereits erwähnt, maximal 1 ppm Bor. Bei den Reagenzien, die in gleichen Mengen sowohl zu Proben als auch zu Eichstandards und zur Blindprobe gegeben werden, kompensieren sich die Blindwertfehler im Rahmen der Wäge- und Abmeßgenauigkeit. Das im

Natriumkarbonat enthaltene Bor gelangt jedoch nur in die Probenlösungen. Der sich daraus ergebende positive Fehler könnte, falls er nicht rechnerisch kompensiert würde, mehrere ppm betragen.

Kontaminationen

Sporadisch auftretende Bor-Verunreinigungen der Laboratmosphäre wären denkbar, wenn mit Borverbindungen hantiert wird (etwa beim Einwiegen von H_3BO_3 zur FeO-Analyse, Ausführung von Schmelzaufschlüssen mit Boraten, Benutzung von boraxhaltigen Reinigungsmitteln, Versprühen von H_3BO_3 -Lösungen aus der Labor-Augendusche). Hier obliegt es dem Analytiker, diese Art von Kontaminationen vorherzusehen und zu vermeiden.

Da für die Boranalysen nur Laborgerät aus Kunststoff, Nickel, Platin und Quarzglas verwendet werden, sind Verunreinigungen durch Bor von dieser Seite auszuschließen.

Fehler bei der photometrischen Messung

Laut Herstellerangaben beträgt die photometrische Genauigkeit des verwendeten Spektralphotometers $\pm 0,005$ E (Extinktionseinheiten), die photometrische Reproduzierbarkeit $\pm 0,002$ E. Nach dem LAMBERT-BEER'schen Gesetz ergibt sich daraus mit $\epsilon_{\text{molar}}(\text{B-Carminsäure}) = 5,9 \cdot 10^3 \text{ [L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$ und $d = 5 \text{ [cm]}$ ein systematischer Fehler von $\pm 0,005 / 5 \cdot 5,9 \cdot 10^3 \text{ [Mol/L]} = 0,0018 \text{ [}\mu\text{g Bor / ml]}$. Dies entspricht bezogen auf die Probeneinwaage einem Fehler von $0,9 \text{ }\mu\text{g Bor}$ bei der Verdünnung des Rückextraktes auf 50 ml bzw. einem Fehler von $0,18 \text{ }\mu\text{g}$ bei Rückextraktion mit 10 ml NaOH ohne anschließende Verdünnung. Analog ergibt sich als Reproduzierbarkeitsfehler $0,36 \text{ }\mu\text{g Bor}$ (mit Verdünnung) respektive $0,07 \text{ }\mu\text{g}$ (ohne Verdünnung).

Fehler bei der Auswertung

Die bisher betrachteten Fehler betrafen bis auf eine Ausnahme (Blindwert von Na_2CO_3) Proben und Eichstandards gleichermaßen. Bei der Auswertung werden die Probenlösungen aber nicht direkt mit einzelnen Eichproben verglichen, sondern mit Punkten einer Regressionsgeraden. Ein Maß für den Fehler, der dabei auftritt, ist die Standardabweichung der Regressionsgeraden:

$$s = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 2}$$

s = Standardabweichung der berechneten Schätzwerte $\hat{y}_i$ von den vorgegebenen y_i -Werten,
 n = Anzahl der Proben.

Als Durchschnittswert ergibt sich hierfür ein Fehler von etwa $\pm 0,6 \mu\text{g}$, wenn der Rückextrakt auf 50 ml verdünnt wurde, ohne Verdünnung beträgt er etwa $\pm 0,20 \mu\text{g}$ Bor.

Standardfehler des Mittelwertes von Wiederholungsmessungen

Der Gesamt-Zufallsfehler ist durch die Betrachtung der Fehler, die bei den einzelnen Analysenschritten auftreten können, nur sehr grob abschätzbar. Ein besseres Maß für die wahrscheinliche Ungenauigkeit des Analysenergebnisses ist die Standardabweichung des Mittelwertes von Mehrfachmessungen.

Aus den Analysenwerten für geochemische Referenzproben wurden relative Standardabweichungen von 2,6–34 % erhalten (Tab. 2.5, Abschnitt 2.8). Die Höhe der Standardabweichung nimmt mit abnehmendem Borgehalt annähernd exponentiell zu (Abb. 2.9).

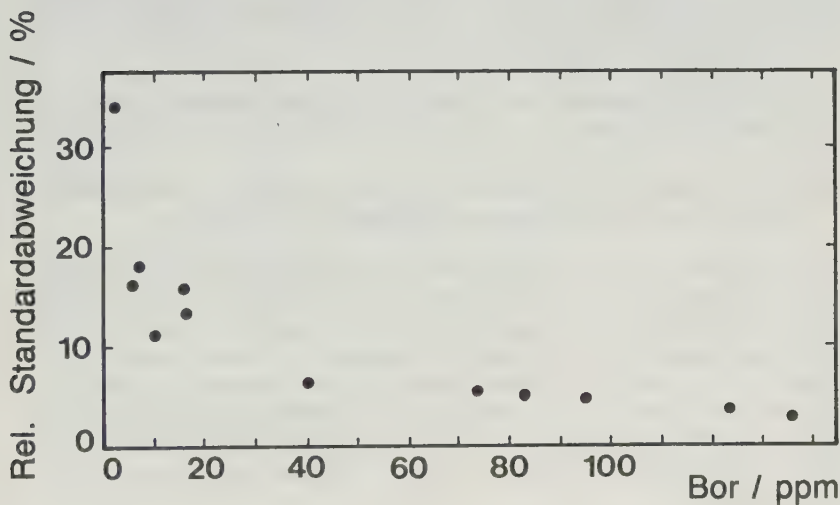


Abb. 2.9: Relative Standardabweichung des Mittelwertes von Borkonzentrationen internationaler Referenzproben (siehe Tab. 2.5) als Funktion des Mittelwertes. Messungen mit der beschriebenen Methode, Verdünnung der "Rück"-Extrakte auf 50 ml.

3 Probenaufbereitung und Untersuchungsmethoden

3.1 Festgesteinsproben

Ein Verzeichnis mit der Beschreibung aller untersuchten Proben befindet sich im **Anhang**, die Probenlokalitäten zeigen **Abb. 5.2** sowie **Abb. 4.10** und **Abb. 4.11**.

Probennahme und Aufbereitung von Festgesteinen

Zur Beprobung wurde möglichst unverwittertes Gestein verwendet. Bei Steinbruchmaterial wurde besonders darauf geachtet, keine Proben mit Verbrennungsrückständen von Sprengstoffen (sog. Schmauchspuren) zu verwenden, um eine Kontamination der Proben auszuschließen. Zum Ausgleich von Inhomogenitäten im dm-Bereich betrug die jeweilige Probenmenge mindestens 10 kg. Um die Varianz der Borkonzentrationen innerhalb kleinräumiger Bereiche zu untersuchen, wurden zwei Lateralprofile in 10 m-Distanzschritten beprobt:

- 1) durch den Hauzenberger Granodiorit – Typ Lindberg (Steinbruch Albrecht, R: 5398,86; H: 5397,88),
- 2) durch Perlgneis bei Hintertausch, Kreis Deggendorf (aufgelassener Steinbruch für Straßenbaumaterial, R: 4572,94; H: 5407,70).

Das Probenmaterial wurde im Backenbrecher grob zerkleinert und anschließend in der Scheibemühle auf Korngrößen kleiner 1 mm gebracht. Mittels Probenteiler wurde eine Menge von ca. 100 g abgetrennt und in einer Scheibenschwingmühle mit Widiaeingang feingemahlen. Eine Mahldauer von 1 min ergab ausreichend feines Pulver für den chemischen Aufschluß. Bor-Kontaminationen durch Materialabrieb der Mühle können ausgeschlossen werden, da sich bei Vorversuchen die Borgehalte als unabhängig von der Mahldauer erwiesen haben und nach aller Kenntnis bei Widia kein Bor zulegt wird.

Chemische Analyse von Festgesteinen

Die Elemente Ti, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P, Ba, Rb, Sr und Zr wurden mit einem wellenlängendispersiven Röntgenspektrometer (Fabrikat Philips, Typ PW 1400) mit Rhodium-Röhre bestimmt. Für Si und Al wurde ein wellenlängendispersives Röntgenfluoreszenzspektrometer (Fabrikat Philips, Typ PW 1410) mit Chrom-Röhre benutzt. Als Meßproben wurden Schmelz-

tabletten aus 1,5 g geglähter Probensubstanz und 6 g Spectromelt A 12 (Merck, No. 11801) verwendet. Die Schmelzdauer betrug 15 min bei 1100° C. Meß- und Anregungsbedingungen sind in Tab. 3.1 zusammengefaßt. Als Eichstandards wurden die internationalen Referenzproben RGM-1, G-2, AGV-1, BHVO-1, W-2, RGM-1 (alle USGS), DR-N (ANRT), GH (CRPG), GM (ZGI) und SY-2 (CCRMP) verwendet. Die Auswertung erfolgte bei Si und Al durch Vergleichen der Probenimpulsraten mit Eichgeraden, bei den übrigen Elementen wurden zusätzlich Matrixkorrekturen mit den theoretisch bestimmten Alphawerten durchgeführt. Bei den Elementen Zr, Rb und Sr wurde die Comptonstreuung der Rhodium-Röhre rechnerisch korrigiert. Sämtliche Auswertungen der RFA-Messungen erfolgten mit implementierten Computerprogrammen.

Tab. 3.1: Anregungs- und Meßbedingungen der RFA-Analysen.

Element	LIN	RÖ	DET	XTL	COL	FLT	KV	MA	ZEIT
Si	Ka ₁	Cr	FLC	PET	C	-	35	25	40
Ti	Ka ₁	Rh	FLC	LiF	F	-	50	50	100
Al	Ka ₁	Cr	FLC	PET	C	-	40	40	40
Fe	Ka ₁	Rh	FLC	LiF	F	-	50	50	50
Mn	Ka ₁	Rh	FLC	LiF	F	-	50	50	80
Mg	Ka ₁	Rh	FLC	TLAP	C	-	30	70	200
Ca	Ka ₁	Rh	FLC	LiF	F	-	40	65	80
Na	Ka ₁	Rh	FLC	TLAP	C	-	30	70	200
K	Ka ₁	Rh	FLC	LiF	C	-	40	65	80
P	Ka ₁	Rh	FLC	LiF	C	-	30	70	100
Ba	Ka ₁	Rh	FLC	LiF	F	-	50	50	100
Rb	Ka ₁	Rh	F+S	LiF	F	-	75	30	100
Sr	Ka ₁	Rh	F+S	LiF	F	-	75	30	100
Zr	Ka ₁	Rh	F+S	LiF	F	-	75	30	100

LIN= Meßlinie

RÖ= Röhre

DET= Detektor (FLC= Flowcounter; F+S= Flowcounter + Szintillationszähler)

XTL= Monochromatorkristall

COL= Kollimator

FLT= Filter

KV= Röhrenspannung (kV)

MA= Röhrenstrom (mA)

ZEIT= Meßdauer (s)

Fe^{II} wurde nach $\text{HF} / \text{H}_2\text{SO}_4$ -Aufschluß unter CO_2 -Schutzatmosphäre und Bindung der überschüssigen HF mit H_3BO_3 durch oxidimetrische Titration mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ gemessen. Die Endpunktsbestimmung der Titration erfolgte potentiographisch. Hierzu wurden der Potentiograph E 336 und der Titrationsstand E 436E der Fa. Metrohm verwendet.

Der Glühverlust wurde durch Erhitzen der Proben auf 1000°C (1 h) bestimmt. Er setzt sich zusammen aus $\text{H}_2\text{O} + \text{F} + \text{Cl} + \text{B}$ - Oxidation von FeO zu Fe_2O_3 .

Die Fluoranalysen erfolgten mit einer fluoridselektiven Einstabmeßelektrode (Orion combination fluoride electrode, No. 960900) nach pyrohydrolytischem Aufschluß (Methode FARZANEH & TROLL 1977).

Bor wurde, wie in Kapitel 2 beschrieben, nach Extraktion als EHD-Komplex spektralphotometrisch mit Carminsäure bestimmt.

Alle Analysenangaben beziehen sich auf getrocknetes Probenmaterial (2 h bei 110°C).

3.2 Verwitterungsproben

Probennahme und Aufbereitung von Verwitterungsproben

Das Material für die Borbestimmung in Verwitterungsproben wurde aus Steinbrüchen, Sand- und Baugruben des Hauzenberger Massivs genommen. Die Probenmengen betrugen ca. 7–10 kg. Nach Möglichkeit wurden die Verwitterungsgrube vertikal über den Stellen beprobt, an denen die zugehörigen Frischgesteine entnommen wurden. Wegen der Gefahr einer Bor-Kontamination durch Düngemiteileinsatz wurden landwirtschaftlich genutzte Fluren nicht beprobt. Die Proben wurden an Ort und Stelle mit der Hand von pflanzlichen Verunreinigungen (Wurzeln etc.) befreit und in Polyethylensäcke abgefüllt.

Die Aufbereitung der Proben wurde in der selben Weise wie bei den Festgesteinen durchgeführt, jedoch ohne Grobzerkleinerung im Backenbrecher.

Megaskopische Beschreibung der Verwitterungsproben

Mit Ausnahme von Probe Nr. 9497 (periglaziale Fließerde) handelt es sich bei den untersuchten Verwitterungsprodukten um in-situ-Zersatz von Hauzenberger Graniten und Granodioriten. Die Proben sind in saurem Milieu ($\text{pH} = 4,2 - 6,9$) unter oxidierenden Bedingungen entstanden, erkenntlich an

der rostbraunen Färbung durch Fe^{3+} . Der Verwitterungsgrad des Probenmaterials variiert mit der Distanz des Probenahmeortes vom unzersetzten Ausgangsgestein.

Bei den schwach zersetzten Proben ist der Gesteinsverband in einzelne Kornaggregate und Mineralkörner <ca. 10 mm aufgelöst. Das Gefüge des ursprünglichen Gesteins ist noch deutlich erkennbar und die Minerale sind chemisch kaum umgewandelt.

Die stärker verwitterten Partien besitzen einen wesentlich größeren Fein- und Feinstkornanteil, weniger verwitterungsresistente Minerale sind weitgehend in Tonminerale umgewandelt.

Analysenmethoden für die Verwitterungsproben

Die Tonanteile der Proben (Korngrößen <2 μm) wurden mit dem Atterberg-Verfahren bestimmt (zur Anwendung der Methode siehe MATTHIES 1986).

Borgehalte wurden wie bei den Frischgesteinen mit dem in Kapitel 2.6 beschriebenen Verfahren ermittelt.

Der pH-Wert wurde in Anlehnung an die Vorschrift DIN 52300 nach Aufschlännen von ca. 10 g Probe in 5 ml H_2O mit einer Glas-pH-Elektrode gemessen. Das Wasser wurde vorher durch kurzzeitiges Erhitzen auf ca. 97° C von CO_2 befreit. Wegen der günstigeren hydrolytischen Eigenschaften im Gegensatz zum Glas wurden ausschließlich Kunststoffgefäße verwendet.

3.3 Mineralproben

Herstellung der Mineralkonzentrate

Die Mineralproben stammen zum größten Teil von Magmatiten und Metamorphiten aus dem Moldanubikum.

Ein vollkommen klarer, schwach gelb gefärbter Sanidinkristall aus der Eifel (Lokalität Volkesfeld), ein hydrothermal-pneumatolytisch gebildeter Apatitkristall aus Mexiko (Lokalität Cerro de Mercado) sowie ein klarer Quarzkristall unbekannter Herkunft wurden ebenfalls auf Bor untersucht.

Glimmerkonzentrate lagen bereits aufbereitet vor. Ihre Herstellung ist in

FARZANEH (1979) beschrieben. Bei den untersuchten Apatitproben handelt es sich um Original – Probenmaterial von BINDER (1986).

Die Quarz – und Feldspatkonzentrate aus den Hauzenberger Graniten wurden manuell extrahiert. Dazu wurden aus einer bereits zur Glimmertrennung hergestellten 30 – 50 mesh – Fraktion Korngrößen zwischen 0,3 – 0,4 mm ausgesiebt. Quarz wurde daraus unter dem Binokular mit einer Mikropinzette separiert. Anschließend wurden die übrigen Mineralkörner nach Anätzen in HF – Atmosphäre (Ätzdauer wenige Sekunden) mit gesättigter Natrium – Nitro – kobaltatlösung auf Kalifeldspat angefärbt. Nach einem Spül – und Trocknungsschritt wurden möglichst monomineralische Kalifeldspat – und Plagioklaskörner ebenfalls unter dem Binokular ausgesondert. Beim Anfärben entstandene Farbstoffkrusten wurden durch Einlegen in 1 N HCl (5 Sekunden) und Ultraschallbehandlung in H₂O dest. entfernt.

Reinheitskontrolle der Mineralfraktionen

Die so erhaltenen Präparate wurden mikroskopisch auf ihre Reinheit überprüft und in einer Achatreibschale analysenfein gemahlen. Durch die optische Kontrolle wurden die von groben Mineralverwachsungen herrührenden Verunreinigungen abgeschätzt und unreine Individuen entfernt. Um aber auch feine Verwachsungen und Einschlüsse von Fremdmineralen festzustellen, wurden die Mineralpulver röntgendiffraktometrisch auf folgende Fremdbestandteile untersucht:

Muskovit in Plagioklas, Chlorit in Biotit, Quarz in Muskovit, Quarz in Kalifeldspat und Quarz in Plagioklas.

Diese Untersuchungen wurden mit einem Röntgendiffraktometer der Fa. Philips bei einer Wellenlänge von 1,5405 Å (Cu – K_α) im Winkelbereich von $2\theta = 6 - 60^\circ$ durchgeführt. Als innerer Standard diente hochreines Si – Pulver (in Halbleiter – Qualität). Die Glimmerproben wurden mit Korkmehl vermischt, um eine bevorzugte Orientierung der Blättchen nach ihrer Basisfläche zu unterdrücken.

Diffraktometeraufnahmen der Plagioklaspräparate wiesen zum Teil deutliche (001) – und (002) – Reflexe von Muskovit auf. Wahrscheinlich handelt es sich bei diesen Glimmern überwiegend um Serizit, der auch im Dünnschliff häufig in Feldspat erscheint. Da Serizit als potentieller Borträger bekannt ist (HARDER 1959a; HARDER in WEDEPOHL 1978), erschien es zweckmäßig, seinen Anteil in der Plagioklasfraktion quantitativ abzuschätzen. Zu diesem Zweck wurde eine röntgendiffraktometrische Phasenanalyse nach dem Standardadditionsverfahren durchgeführt. Als Eichsubstanz diente Muskovitpulver (Probe 8343). Die Auswertung erfolgte über die (001) – Reflexe von Muskovit (bzw. Serizit) sowie über die (001) – und (20 $\bar{1}$) – Reflexe von Plagioklas.

4 Zur Geologie, Petrographie und Geochemie der Probennahmegebiete

Abbildung 4.1 zeigt die Lage der Untersuchungsgebiete innerhalb größerer geologischer Einheiten. In Abbildung 4.11 und Abbildung 4.12 sind die Probennahmegebiete dargestellt. Besonders dicht wurde das Hauzenberger Granitmassiv beprobt (Abb. 5.2), entsprechend viele Boranalysen liegen aus diesem Gebiet vor. Deshalb wurde besonderes Gewicht auf die Beschreibung der Hauzenberger Intrusivgesteine gelegt.



S = Silesicum IA = Innerböhmisches Algonium K = Kristallinkomplex von Kutna Hora
D = Kristallinkomplex von Domazlice-Tepla M = Moravicum P = Pfahzone

Abb. 4.1: Lage der untersuchten Gebiete am Südrand der Böhmisches Masse (dick umrandete Flächen, Detailkarten siehe Abb. 4.11 und 4.12).

4.1 Geologische Position des Hauzenberger Granitmassivs

Das Hauzenberger Granitmassiv wurde zuerst von H. CLOOS und seinen Mitarbeitern (1923) als eigenständiger Intrusivkomplex erkannt. Mit der petrographischen Bearbeitung durch DOLLINGER (1961; in TROLL 1967) liegt

eine megaskopische und mikroskopische Beschreibung der auftretenden Gesteine und ihrer Verbandsverhältnisse vor. Geologische Kartierungen wurden von DOLLINGER (1961), TROLL (1967, sowie unveröffentl. Ergänzungen) und BATHIS (1985) durchgeführt.

Der Tiefengesteinskörper bedeckt eine Fläche von annähernd 60 km², die NS-Längserstreckung beträgt ca. 11 km. Das maximale Relief beläuft sich auf 515 m. Der Pluton wird von einer Abfolge granitischer Gesteine aufgebaut, die in hochmetamorphe modanubische Gneise des Passauer Waldes intrudierte. Gegen seine Rahmengesteine zeigt er scharfe Kontakte. Die Magmenförderung erfolgte vermutlich aus einem basalen Krustenstockwerk. Dafür sprechen die diskordante Lagerung der Granite sowie die Sr-Isotopenentwicklung des Hauzenberger Granit II (CHRISTINAS et al. 1984).

Nach heutiger Vorstellung unwahrscheinlich ist das von CLOOS (1923) vorgeschlagene Entstehungsmodell, wonach Granitmagma aus einer Wurzelzone des Pfahls unter seitlichem Druck hochgepreßt und in das Gneisgebirge injiziert wurde, wo es als flache Platte erstarrt sei. Insbesondere geomagnetische Untersuchungen von TRÖSTER (1958) sprechen dagegen (DOLLINGER 1961). FISCHER (1966) gelangt zu der Vorstellung, daß es sich beim Hauzenberger Massiv um einen lakkolithenähnlichen Gesteinskörper handelt.

Die Intrusion fand in mehrfachen Schüben statt, wobei granitische Gesteine unterschiedlicher Zusammensetzung auskristallisierten (Abb. 4.2). DOLLINGER (1961) unterschied nach megaskopischen Merkmalen vier Hauptvarietäten von Gesteinen:

- 1) **Hauzenberger Granit I**, ein feinkörniger aphyrischer Zweiglimmergranit;
- 2) **Hauzenberger Granit II**, ein mittel- grobkörniger, teilweise serialporphyrischer Zweiglimmergranit;
- 3) **"Halbgreisen"**, ein pneumatolytisch überprägter Zweiglimmergranit mit fein- bis mittelkörniger Grundmasse, in der sich bis cm-große Biotit- und Muskovitblätter befinden, hier als **Hauzenberger Granit III** bezeichnet;
- 4) **Hauzenberger Granodiorit**, ein fein- bis mittelkörniges Gestein mit granodioritischer bis monzogranitischer Zusammensetzung.

Die größte Verbreitung aller Hauzenberger Gesteine besitzt der Hauzenberger Granit II mit über 50 % Flächenanteil. Der ältere Hauzenberger Granit I bildet Einzelschollen, die auf dem Hauzenberger Granit II liegen. Am Kontakt zwischen Hauzenberger Granit I und II kommen stellenweise Übergänge in

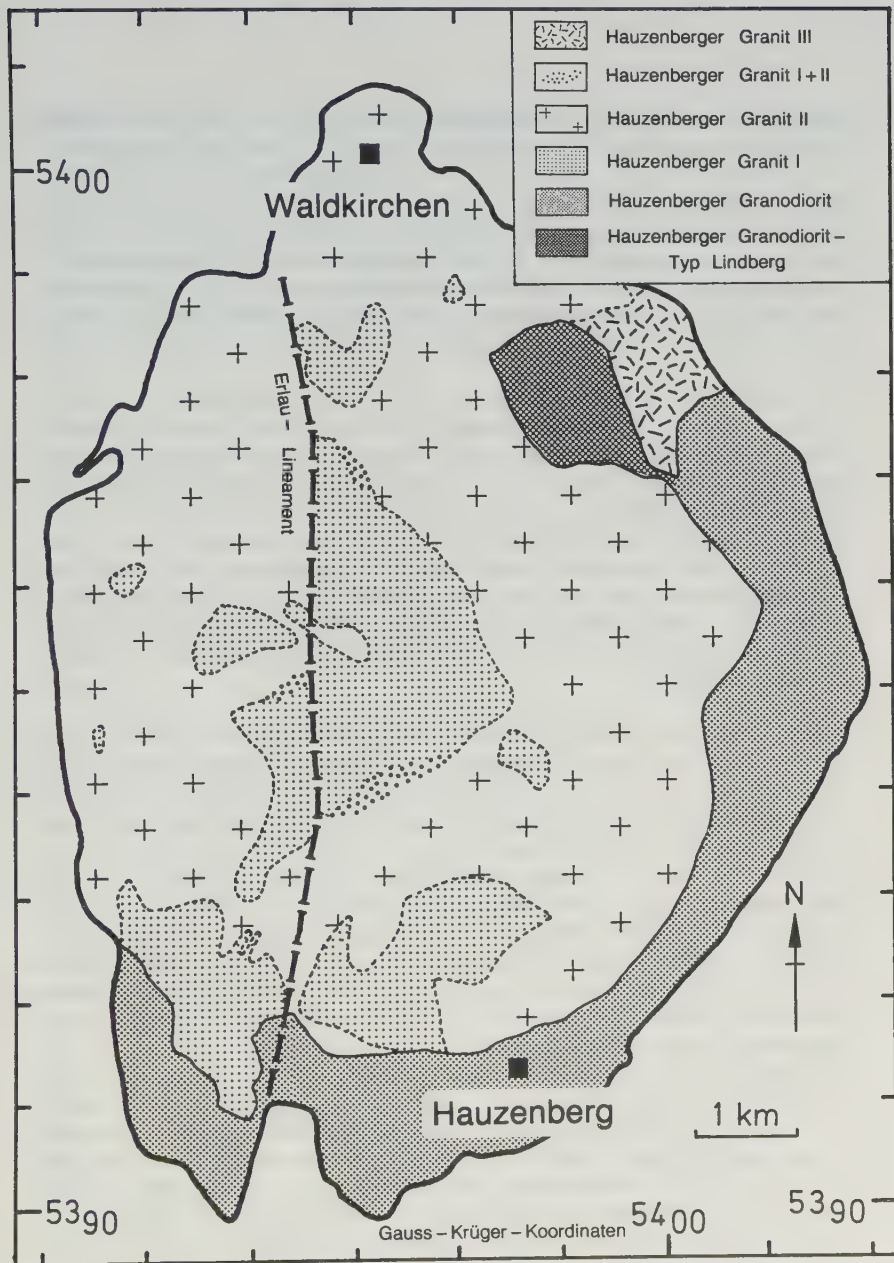


Abb. 4.2: Der Intrusivkomplex von Hauzenberg. Geologische Übersichtskarte (nach Kartierungen von DOLLINGER 1961, TROLL 1967 und eigenen Ergänzungen).

Form von uneinheitlichen, schlierigen Mischtypen vor (hier Hauzenberger Granit I+II bezeichnet).

Das Auftreten des Hauzenberger Granits III ist auf eine Großscholle von ca. 1 km² Ausdehnung am nordöstlichen Massivrand beschränkt. Ihm fehlen die typische Merkmale eines Greisen (hohe Gehalte volatiler Elemente, Turmalin- und Topasführung, Zinn-Wolfram-Mineralisationen). Ob der Hauzenberger Granit III aus dem Hauzenberger Granit II hervorgegangen ist (DOLLINGER 1967), konnte bisher nicht nachgewiesen werden.

An die Granite schließt sich im E und S der Hauzenberger Granodiorit ringförmig an. Er ist sehr inhomogen in seinem Gefüge. Genau genommen handelt es sich um einen Monzogranit mit granodioritischer Tendenz. Besonders an einigen Stellen im S des Massivs geht er zum Granit über. Im Bereich des Lindbergs (P. 699 m, R: 5398,97; H: 5397,50) liegt der Hauzenberger Granodiorit als ca. 1 km² große Scholle im Hauzenberger Granit. Dieses Vorkommen stellt das basischste Glied der Intrusionsfolge dar. Modal und chemisch unterscheidet er sich vom übrigen Granodiorit des Massivs so deutlich (siehe hierzu Tab. 4.1 und Abb. 4.3 sowie Kap. 4.2 und Kap. 4.3), daß er als eigener Gesteinstyp mit der Bezeichnung **Hauzenberger Granodiorit – Typ Lindberg** belegt wurde.

Durch die heutige Landoberfläche ist das Hauzenberger Massiv auf einem tiefen, dachfernen Niveau angeschnitten (DOLLINGER 1961, STIER 1981). Dementsprechend spärlich sind in dem untersuchten Gebiet Aplite und Pegmatite vertreten. Die wenigen vorhandenen Pegmatite sind auf Randbereiche des Massivs beschränkt.

Vielorts werden die beschriebenen granitischen Gesteine von Dioritporphyrit- und Hornblendenadel-Dioritporphyritgängen durchschlagen (OHST & TROLL 1981). Diese Ganggesteine folgen meist einem pfahlparallelen Kluftsystem, mit einem Streichen zwischen 115°–165°. Ihre genetische Stellung zu den Graniten ist ungeklärt. Aus diesem Grund wurden sie bei der Bor-Analytik nicht berücksichtigt.

Tektonische Störungen treten in den zwei Hauptrichtungen NS und NW–SE auf. Das größte Störungssystem, von STIER (1981) als "Erlau-Linearment" bezeichnet, durchzieht in NS-Richtung das gesamte Massiv (siehe Abb. 4.2). Von DOLLINGER (1961) wurden im Bereich dieser Großstörung Verquarzungen und Zerscheringen des Granites sowie störungsparallel verlaufende Mylonitbänder gefunden.

Rb–Sr Altersbestimmungen des Hauzenberger Granits II von der Lokalität Kirchstein ergeben mit einer Zerfallskonstante von $^{87}\text{Rb} = 1,43 \cdot 10^{-11} \text{ a}^{-1}$ (STEIGER & JÄGER 1977) ein Platznahmealter von mindestens $313 \pm 6 \text{ Ma}$

(CHRISTINAS 1979). Da die Hauzenberger Granite keine tektonische Verschiebung aufweisen, ist die Intrusion zeitlich in die Subsequenzperiode der variskischen Orogenese einzuordnen.

Ausgehend von Feldbefunden stellt DOLLINGER (1961) folgende temporäre Abfolge der Intrusion auf: Hauzenberger Granit I $\rightarrow$ Hauzenberger Granit II $\rightarrow$ Hauzenberger Granodiorit. Gegen die Einreihung des Hauzenberger Granodiorits an die letzte Stelle dieser Sequenz sprechen allerdings Ergebnisse der geochemischen Untersuchung, wie im nächsten Kapitel gezeigt wird.

4.2 Petrographischer Überblick über die Hauzenberger Intrusivgesteine

Die Gesteine des Hauzenberger Massivs besitzen eine hypidiomorph – körnige Erstarrungsstruktur. Nach TUTTLE & BOWEN (1958) gehören sie zu den Subsolvus – Graniten. Die Minerale sind aus einer magmatischen Schmelze auskristallisiert. Die Gesteinstexturen erscheinen megaskopisch richtungslos körnig.

Mineralbestand der Hauzenberger Intrusivgesteine

Hinsichtlich ihrer Haupt – und Nebengemengteile sind die Hauzenberger Granite Zweiglimmer – Mikroklin – Plagioklas – Granite, die zu etwa 99,5 % aus Quarz, Alkalifeldspat, Plagioklas, Biotit und Muskovit bestehen. Ein besonderes Charakteristikum für den Hauzenberger Granit I ist das stellenweise Auftreten von etwa cm – großen, glimmerreichen Flecken, ("Glimmernüsse"), die als Cordierit – Umwandlungsprodukte gedeutet werden können (FISCHER 1966; DOLLINGER 1967). Der Hauzenberger Granit II führt vereinzelt bis zu 5 cm lange Mikroklinperthit – Großkristalle. Dem Hauzenberger Granodiorit fehlt in der Regel Muskovit; eine Mikroklingitterung der Kalifeldspäte ist im Gegensatz zu den Graniten selten. Nach RIEDERER (1965) besitzen die Kalifeldspäte der Granite maximale röntgenographische Triklinität; der mittlere optische Achsenwinkel beträgt $2V_x = 82,9^\circ$ (bei einer Schwankungsbreite von $2V_x = 60^\circ - 94^\circ$). In dieser Beziehung sind die Hauzenberger Granite ähnlich den Graniten von Saldenburg – Tittling. Der weitaus größte Teil der Heliglimmer ist sekundär aus Biotit oder Feldspäten entstanden. Es wurden aber im Schliiff auch Muskovite gefunden, die sich von den durch Umwandlung entstandenen Muskoviten unterscheiden. Sie sind hypidiomorph, vollkommen farblos und nahezu ohne Einschlüsse (STIER 1981 und eigene mikroskopische Beobachtungen). Dies deutet auf eine primär – magmatische Entstehungsweise hin. Aus den Stabilitätskurven für Muskovit (THOMPSON 1974; PETO &

THOMPSON 1974) läßt sich ein minimaler Bildungsdruck für Granite mit primärem Muskovit von etwa 3,5 kbar abschätzen. Da im Durchschnitt der Belastungsdruck durch die überlagernden Gesteinspakete um etwa 285 bar pro Kilometer Tiefe zunimmt (MATTHES 1983), entspricht dieser Druck einer Mindesttiefe von rund 13 km. Feldspäte, besonders Plagioklase in den Graniten, sind häufig serizitisiert. Biotit ist vereinzelt, teilweise oder vollständig in Chlorit umgewandelt. Häufig sind diskrete Lagen in den Biotitkörnern von der Chloritisierung erfaßt und wechseln mit nicht veränderten Lagen ab.

Akzessorisch können nach Dünnschliffbeobachtungen von DOLLINGER (1967) folgende Minerale vorkommen:

- 1) **Hauzenberger Granodiorit – Typ Lindberg:** Zirkon, Xenotim, Monazit, Apatit, Magnetit, Pyrit und sekundär Calcit, Hellglimmer, Klinoisit, Chlorit, Leukoxen,
- 2) **Hauzenberger Granit I:** Zirkon, Apatit, Andalusit, Sillimanit, Erz,
- 3) **Hauzenberger Granit II:** Apatit, Andalusit, Sillimanit, Cordierit, Granat, Erz und sekundär Pennin, Leukoxen, Rutil, Hellglimmer.

Das Ausreten von Andalusit und Sillimanit ist ein Indiz für den peraluminischen Charakter der Hauzenberger Granite.

Von besonderer Bedeutung für die Bor-Geochemie ist das Fehlen von Turmalin in sämtlichen Massivgesteinen, Apliten und nahezu allen Pegmatiten. PFAFFL (1975), der die Mineralisationen auf Klüften und in Pegmatiten untersuchte, beschreibt das Auftreten von Turmalin nur in einem Steinbruch S Bärneuth. Andere Bormineralien wie Datolith, Grandierit, Korneupin etc. treten in granitischen Gesteinen extrem selten auf und sind im Hauzenberger Massiv bisher nicht nachgewiesen worden.

Modale Zusammensetzung

Die quantitativen Anteile der am Gesteinsaufbau beteiligten Hauptminerale sind in Tab. 4.1 dargestellt.

Entsprechend dem modalen Quarzanteil nimmt die Azidität der Gesteine in folgender Reihe zu:

Hauzenberger Granodiorit – Typ Lindberg → Hauzenberger Granodiorit → Hauzenberger Granit I → Hauzenberger Granit II.

Tab. 4.1: Modalbestand der Hauzenberger Granite (a–c und e–m nach DOLLINGER 1961, d und n eigene Messungen).

Gesteinstyp/ Lokalität	Plg (Vol-%)	Akf (Vol-%)	Qz (Vol-%)	Rest (Bi + Mu + Akz) (Vol-%)
HG I (a)	29,8	31,1	29,3	9,8
HG I (b)	30,4	29,7	31,4	8,5
HG I (c)	31,2	32,9	28,4	7,5
HG I (d)	29,0	31,5	30,4	9,1
HG II (e)	34,6	28,5	30,0	6,9
HG II (f)	29,8	31,5	30,3	8,4
HG II (g)	27,0	24,0	35,5	13,5
HG II (h)	29,8	24,1	31,9	14,2
HGD (j)	37,1	21,2	32,6	9,1
HGD (k)	36,0	25,7	28,2	10,2
HGD (l)	35,0	23,2	30,0	11,8
HGD-TL (i)	51,0	15,6	24,2	9,2
HGD-TL (m)	54,4	11,9	21,5	12,2
HGD-TL (n)	50,4	17,0	22,7	9,9

- (a) 160 m W Punkt 780 (Saußberg)
- (b) Obermüllerbruch, S Kirchstein
- (c) aufgelassener Bruch in der Saußbachklamm
- (d) Probe 9627, Gastingerbruch Bauzing
- (e) Kirchstein, nordöstlicher Bruch
- (f) Kirchstein, nordöstlicher Bruch
- (g) Saußberg, 100 m N Punkt 793, Lesestein
- (h) Weißer Stein, mittlerer Bruch
- (i) Wachtveitlbruch am Lindberg
- (j) dto., mittelkörnige Varietät
- (k) Versuchsbruch S Punkt 629 (Schauerbach)
- (l) Albrechtbruch am Lindberg, mittelkörnige Varietät
- (m) Albrechtbruch am Lindberg
- (n) Probe 9378, Albrechtbruch am Lindberg

Der Biotitgehalt liegt beim Hauzenberger Granit I bei durchschnittlich 5 Vol-%, Muskovit hat einen durchschnittlichen Anteil von 3 Vol-%. Beim Hauzenberger Granit II ist weniger Biotit (4 Vol-% im Mittel), aber dafür mehr Muskovit (6 Vol-% im Mittel) enthalten. Da letzterer überwiegend als Sekundärprodukt vorliegt, ist er als Indiz für eine stärkere pneumatolytische Durchgasung des Hauzenberger Granit II anzusehen (DOLLINGER 1967). Im Quarz – Alkalifeldspat – Plagioklas – Diagramm (International Union of Geological Sciences; 1973 Abb. 4.3) belegen Hauzenberger Granit I, Hauzenberger Granit II und Hauzenberger Granodiorit das Monzogranitfeld, während der Lindberg – Typ des Hauzenberger Granodiorites im Granodioritfeld liegt (Abb. 4.3). Streng genommen träte nach den IUGS – Empfehlungen zur Klassifizierung magmatischer Gesteine (IUGS 1973) nur für den Lindberg – Typ die Bezeichnung "Granodiorit" zu. Der Gesteinsname "Hauzenberger Granodiorit" für die Granite mit granodioritischer Tendenz (Dreieckssymbole in Abb. 4.3) wurde jedoch beibehalten, da er seit DOLLINGER (1961, 1967) in die Literatur eingegangen ist.

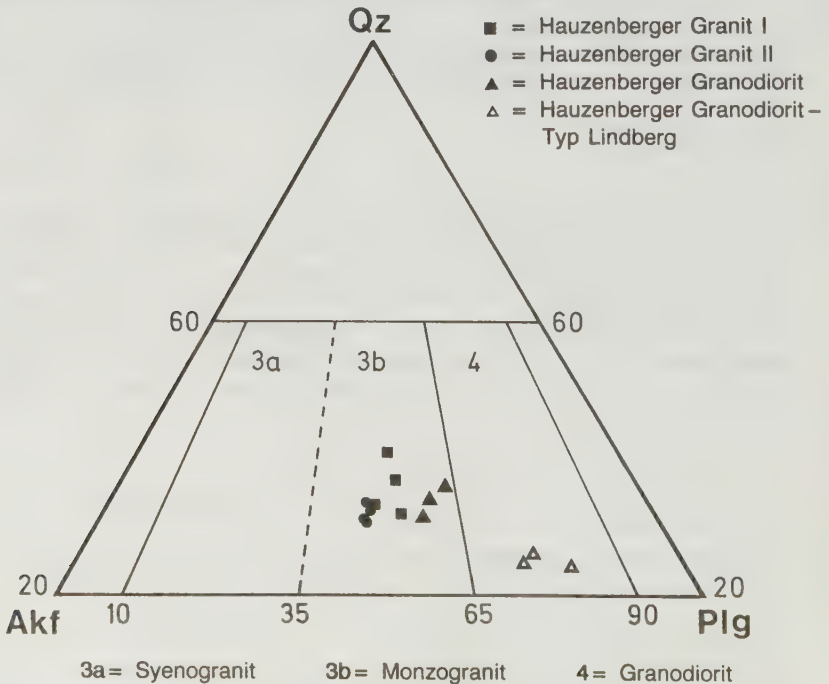


Abb. 4.3: Projektion des modalen Mineralbestandes (Vol.-%, Werte aus Tab. 4.1) von Hauzenberger Intrusivgesteinen im Quarz-Plagioklas-Alkalifeldspat-Diagramm (nach IUGS 1973).

4.3 Geochemische Charakterisierung der Hauzenberger Intrusivgesteine

Da bisher zu wenige brauchbare geochemische Daten über die Hauzenberger Gesteine vorliegen, wurden zusätzlich zur Bor–Analytik Hauptelemente sowie ausgewählte Spurenelemente analysiert. Damit sollten Informationen zur Klärung folgender Fragen gewonnen werden:

- 1) Welchem tektonogenetischen Granittypus sind die Hauzenberger Intrusivgesteine zuzuordnen (z.B. M–, I–, S– oder A–Typ sensu PITCHER 1982), und welche Schlüsse lassen sich daraus über die Magmenentstehung ziehen ?
- 2) Stammen die in den verschiedenen Phasen der Intrusion aufgedrungenen Magmen von einem einzigen Stammagma ab, oder liegt eine Mischung mehrerer Komponenten vor ?
- 3) Wie hat sich das Magma vom Beginn der Magmenförderung bis zum Ende der Erstarrung chemisch entwickelt ? Welche Elementfraktionierungen spielten sich ab ?
- 4) Welche Verteilungstendenzen von Haupt– und Spurenelementen sind erkennbar, und wie lassen sich die Gesteine geochemisch gliedern ?

Einzelergebnisse der chemischen Analysen sowie die daraus berechnete Mesonorm (nach MIELKE & WINKLER 1979) sind im Anhang tabellarisch aufgeführt. **Tabelle 4.2** gibt für jeden der sechs Hauptgesteinstypen die gemittelten chemischen Analysenwerte wieder.

Die Konzentrationen der untersuchten Elemente lassen mit Ausnahme von Na und P folgenden Fraktionierungstrend erkennen:

Hauzenberger Granodiorit–Typ Lindberg → Hauzenberger Granodiorit → Hauzenberger Granite (**Abb. 4.4**). SiO_2 , K_2O und Rb nehmen zu in dieser Richtung, während TiO_2 , Al_2O_3 , $\Sigma \text{Fe}_2\text{O}_3$, MnO, MgO, CaO, Ba, Sr und Zr abnehmenden Trend aufweisen.

Um festzustellen, ob sich die vorliegenden Gesteinstypen in ihrem Chemismus charakteristisch unterscheiden, wurden die Verteilungen ihrer chemischen Analysenwerte statistisch auf Verschiedenheit getestet (U–Test nach WILCOXON, MANN & WHITNEY; siehe SCHÖNWIESE 1985). Die statistische Sicherheit wurde nach Berechnung der Hilfsgröße U aus entsprechenden Tabellen (MÜLLER & KICK 1983) ermittelt. Dieses Testverfahren ist eines der schärfsten verteilungsfreien Prüfverfahren (vgl. SCHÖNWIESE 1985). Es ist für relativ kleine Stichprobenumfänge anwendbar und wurde deshalb gewählt.

Tab. 4.2: Arithmetische Mittel chemischer Analysen der Hauptgesteinstypen des Hauzenberger Massivs. Probenbeschreibung, Analyseneinzelwerte und Abkürzungen für die Gesteinsbezeichnungen siehe Anhang.

Gestein	HGD-TL	HGD	HG I	HG I+II	HG II	HG III
Probenzahl	3	9	6	2	13	1
SiO ₂ (%)	67,88	70,82	73,42	72,46	72,50	74,80
TiO ₂ (%)	0,55	0,35	0,23	0,22	0,20	0,11
Al ₂ O ₃ (%)	17,00	14,91	14,43	14,91	14,77	15,00
Fe ₂ O ₃ (%)	0,26	0,42	0,25	0,28	0,24	0,27
FeO (%)	2,27	1,63	1,10	0,91	1,11	0,30
MnO (%)	0,06	0,04	0,02	0,02	0,02	0,01
MgO (%)	1,15	0,80	0,40	0,61	0,43	0,26
CaO (%)	3,16	1,82	0,74	0,91	0,85	0,37
Na ₂ O (%)	4,45	3,50	3,39	3,85	3,53	3,04
K ₂ O (%)	3,18	4,49	5,16	4,58	4,96	4,13
P ₂ O ₅ (%)	0,18	0,18	0,23	0,24	0,25	0,34
H ₂ O ⁺ (%)	0,66	0,54	0,66	0,65	0,67	1,00
Summe (%)	100,80	99,51	100,03	99,66	99,53	99,63
Ba (ppm)	1159	793	327	274	402	n.b.
Rb (ppm)	75	208	289	202	248	343
Sr (ppm)	710	227	78	75	89	14
Zr (ppm)	201	173	130	93	111	11
D.-I.	76,3	84,4	91,2	90,2	90,5	91,8

Die statistischen Tests ergaben folgendes:

- 1) Der Hauzenberger Granodiorit-Typ Lindberg ist von allen anderen Gesteinstypen signifikant verschieden (ausgenommen bei MnO und P₂O₅).
- 2) der Hauzenberger Granodiorit Normaltyp unterscheidet sich ebenfalls signifikant von allen anderen Gesteinstypen,
- 3) Hauzenberger Granit I und Hauzenberger Granit II zeigen untereinander keine signifikanten Unterschiede.

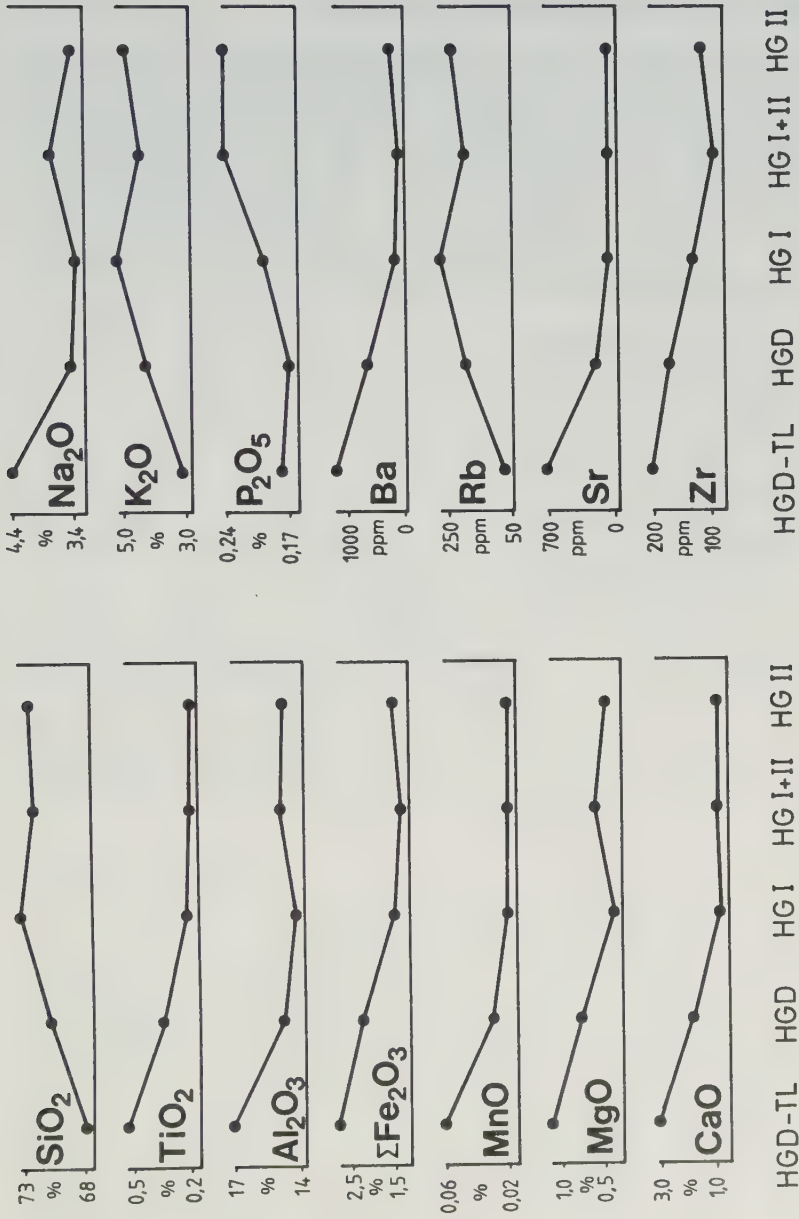


Abb. 4.4: Haupt- und Spurenelementkonzentrationen von Hauzenberger Intrusivgesteinen (Mittelwerte).

Kalkalkali – Variationsdiagramm (Abb. 4.5, Abb. 4.6)

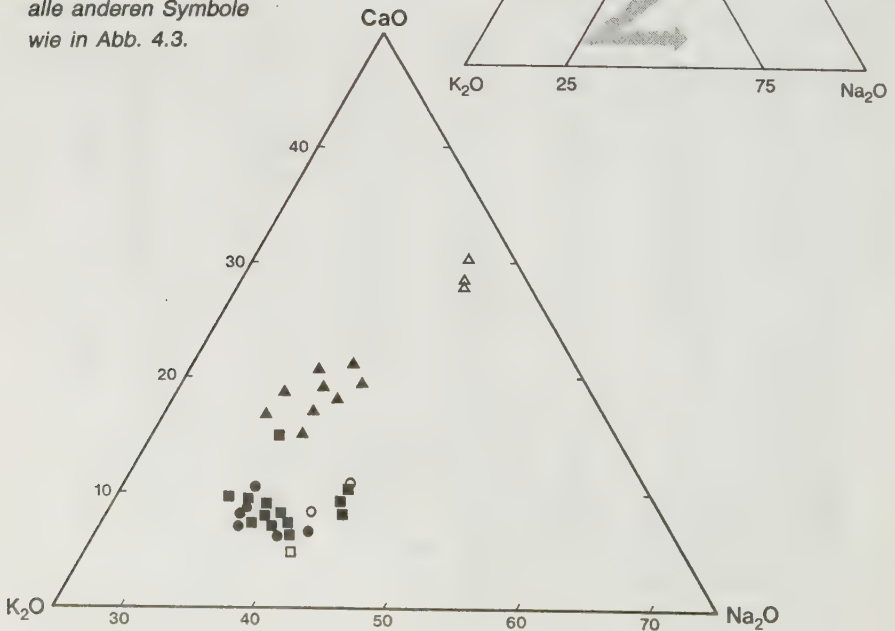
Eine deutliche Entwicklungslinie zeigt das Verhalten von Na_2O , K_2O und CaO (Abb. 4.5). Während CaO vom Hauzenberger Granodiorit – Typ Lindberg über den Hauzenberger Granodiorit zu den Graniten abnimmt und K_2O dafür ansteigt, bleibt Na_2O annähernd konstant. In der Gruppe der Hauzenberger Granite bleibt CaO konstant, während K_2O abnimmt und Na_2 dazu gegenläufig zunimmt. Entsprechend sinkt im (normativen) Ab–Or–An–Dreieck (Abb. 4.6) der Anorthitgehalt von den Granodioriten bis zu den Graniten. Da die Albitkomponente konstant bleibt, bedeutet dies, daß der Plagioklas anteilmäßig abnimmt und gleichzeitig saurer wird.

Abb. 4.5: $\text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$ – Konzentrationsdiagramm von Hauzenberger

Intrusivgesteinen. Die Proben zeigen einen magmatischen Differentiationstrend, der im oberen Dreieck durch einen Pfeil angedeutet ist.

- = Hauzenberger Mischgranit I + II
- = Hauzenberger Granit III

alle anderen Symbole wie in Abb. 4.3.



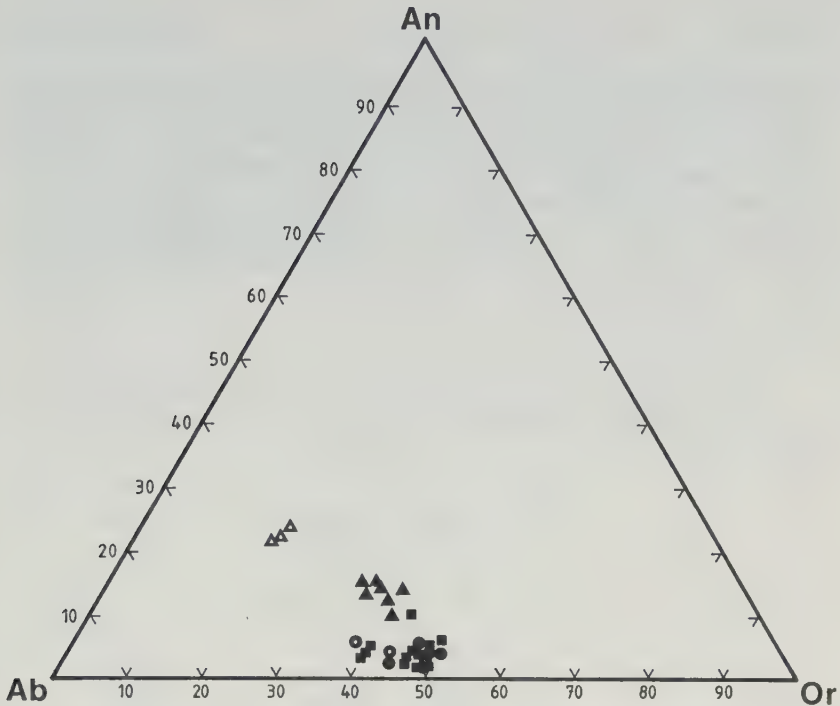


Abb. 4.6: Konzentrationsdiagramm der normativen An-Or-Ab-Gehalte von Hauzenberger Intrusivgesteinen (Mesonorm nach MIELKE & WINKLER 1979). Symbole wie in Abb. 4.5.

Rb-Ba-Sr (Abb. 4.7)

Aus dem ternären Rb-Ba-Sr-Diagramm leitet sich ebenfalls ein Differenzierungsverlauf vom Hauzenberger Granodiorit-Typ Lindberg über den Hauzenberger Granodiorit bis zu den Hauzenberger Graniten hin ab. Nach dem Einteilungsschema des Rb-Ba-Sr-Konzentrationsdreiecks von EL BOUSEILY & EL SOKKARY (1975) liegt der Lindberg-Typus der Granodiorite im Granodioritfeld, während der Hauzenberger Granodiorit-Normaltypus das Feld der anomalen Granite einnimmt. Die Hauzenberger Granite kommen in den Feldern für anomale, normale und hochdifferenzierte Granite zu liegen, mit einem Häufigkeitsmaximum in letzterem Feld. Sie überstreichen somit einen weiten Bereich der Differenzationslinie, ausgenommen das Gebiet extremer Differentiation, in dem z.B. dachnahe Granite liegen würden.

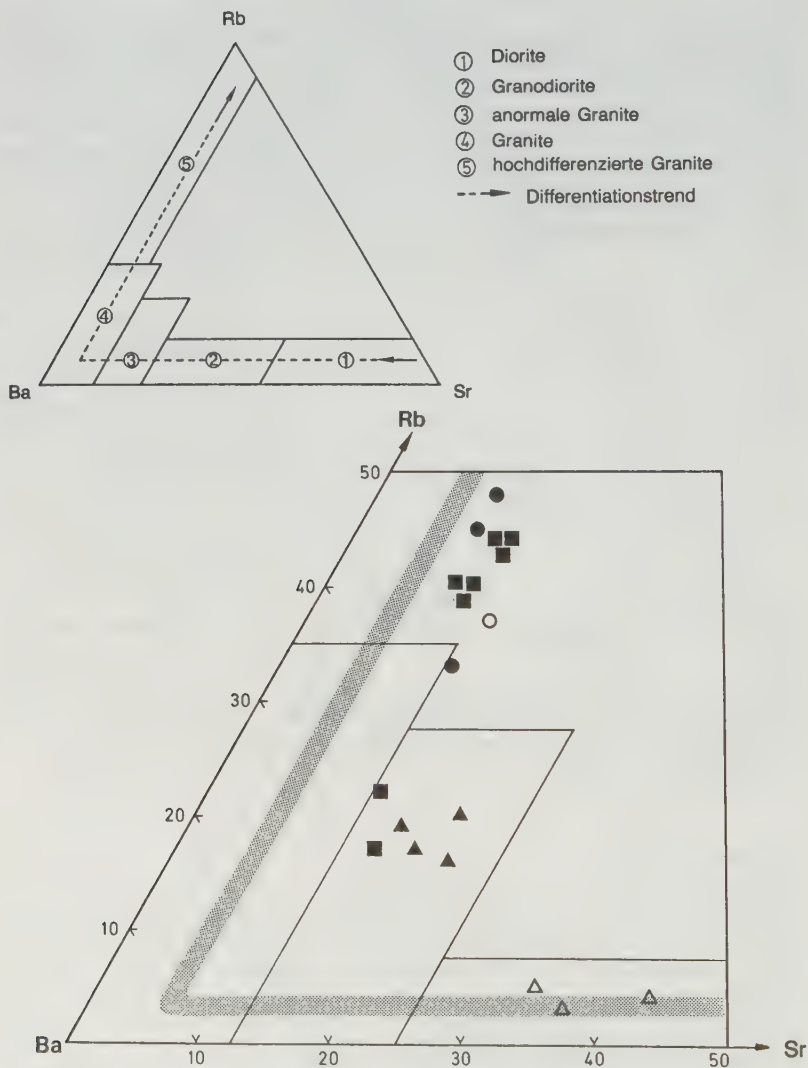


Abb. 4.7: Rb–Ba–Sr–Konzentrationsdiagramm von Hauzenberger Intrusivgesteinen. Einteilung der Felder und Lage der Differentiationslinie nach EL BOUSSEILY & EL SOKKARY (1975), Symbole wie in Abb. 4.5.

Zr–Ti (Abb. 4.8)

Zirkonium zeigt mit Titan eine gute positive lineare Korrelation (Korrelationskoeffizient $r = 0,96$; statistische Sicherheit $s > 99,9 \%$; Probenzahl $n = 19$). Dies deutet auf ein gemeinsames Ausgangsmagma aller Hauzenberger Hauzenberger Gesteine hin. Granodiorite und Granite nehmen wiederum getrennte Bereiche ein. Die höchsten Zr- und Ti-Gehalte besitzt der Hauzenberger Granodiorit-Typ Lindberg, sie nehmen über den Hauzenberger Granodiorit zu den Hauzenberger Graniten hin ab.

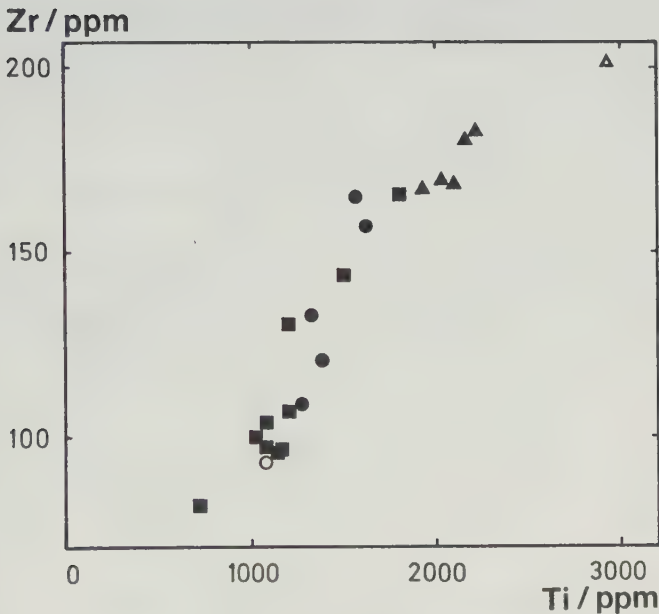


Abb. 4.8: Zr / Ti–Variationsdiagramm von Hauzenberger Intrusivgesteinen. Linearer Korrelationskoeffizient $r = 0,96$. Symbole wie in Abb. 4.5.

Gesamteisen – Differentiationsindex (Abb. 4.9)

Ebenfalls eine hohe lineare Korrelation existiert zwischen den Gesamt- Fe_2O_3 - und D.-I.-Werten (Differentiationsindex modifiziert nach THORNTON & TUTTLE 1960, berechnet aus der Mesonorm nach MIELKE & WINKLER 1979; Korrelationskoeffizient $r = -0,92$; statistische Sicherheit $s > 99,9\%$; Probenzahl $n = 34$). Je niedrigere Werte der Differentiationsindex annimmt, desto höher ist der Eisengehalt. Eine deutliche Gliederung zwischen Hauzenberger Granodiorit-Typ Lindberg (mit den niedrigsten D.-I.-Werten), Hauzenberger Granodiorit und den geochemisch am höchsten differenzierten Hauzenberger Graniten ist vorhanden.

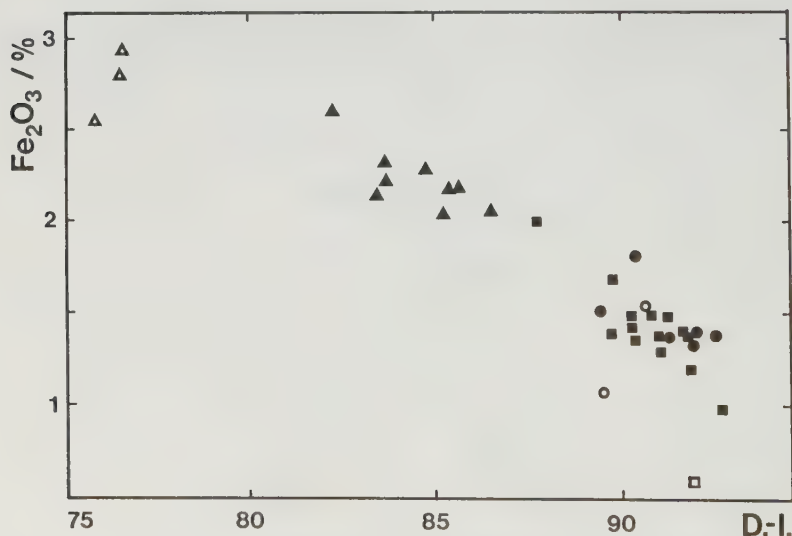


Abb. 4.9: Gesamt- Fe_2O_3 / Differentiationsindex Variationsdiagramm von Hauzenberger Intrusivgesteinen. Linearer Korrelationskoeffizient $r = -0,92$. Symbole wie in Abb. 4.6).

Fluor (Tab. 4.3)

Die Fluorgehalte der Hauzenberger Gesteine liegen mit 650–750 ppm F im Bereich von "Normalgraniten" (BAILEY 1977). Trotz unterschiedlicher magmatischer Differenzierung sind zwischen den einzelnen Hauzenberger Gesteinstypen keine signifikanten Unterschiede in den Fluorgehalten zu beobachten.

Gestein	min - max	$\bar{x}$	σ	n
Hauzenberger Granodiorit-Typ Lindberg	568 - 858	724	106	9
Hauzenberger Granodiorit	587 - 858	754	89	19
Hauzenberger Granit I	554 - 1200	735	169	11
Hauzenberger Granit I+II	588 - 719	652	48	4
Hauzenberger Granit II	376 - 846	644	103	39

Tab. 4.3: Fluorgehalte der Hauzenberger Intrusivgesteine.

min - max = Streubereich der Einzelwerte in ppm)

$\bar{x}$ = Mittelwert in ppm

σ = Standardabweichung in ppm

n = Analysenzahl

K/Rb – Verhältnis (Tab. 4.4)

Das mit Abstand höchste K/Rb-Verhältnis besitzt der Hauzenberger Granodiorit-Typ Lindberg. Nur schwach unterscheiden sich in dieser Hinsicht Hauzenberger Granodiorit und Hauzenberger Granite voneinander. Im Sinne von SCHROLL & GROHMANN (1965) müßten die Hauzenberger Intrusivgesteine wegen ihrer relativ hohen K/Rb-Verhältnisse in die Gruppe der "konkordanten Granite" gestellt werden. Aufgrund der übrigen geologischen, petrographischen und geochemischen Merkmale handelt es sich aber beim Hauzenberger Massiv mit Sicherheit um einen Intrusivkomplex, also um diskordante Granite und Granodiorite. Eine mögliche Erklärung für die hohen K/Rb-Werte wäre eine Rb-Verarmung der Granitschmelze, verursacht durch Abwanderung fluider, Rb-reicher Phasen in Dachpartien des Plutons.

Tab. 4.4: K / Rb – Verhältnisse der Hauzenberger Intrusivgesteine.

min - max = Streubereich; $\bar{x}$ = Mittelwert; σ = Standardabweichung;

n = Anzahl der Analysenpaare.

Gestein	min - max	$\bar{x}$	σ	n
Hauzenberger Granodiorit-Typ Lindberg	271 - 446	367	73	3
Hauzenberger Granodiorit	174 - 194	183	6	6
Hauzenberger Granite (außer HG III)	134 - 216	167	22	16
Hauzenberger Granit III	100	---	--	1

Tektogenetische Klassifizierung der Hauzenberger Intrusiva

Granite lassen sich nach ihrer Tektogenese in verschiedene Kategorien einteilen (z.B. in ocean ridge granites ORG, volcanic arc granites VAG, within plate granites WPG, collision granites COLG; nach PEARCE et al. 1984). Ebenso ist eine Klassifizierung von Graniten anhand chemischer Kriterien möglich (z.B. M-type granites, I-(Cordilleran) type granites, I-(Caledonian) type granites, S-type granites, A-type granites; nach PITCHER 1982). Arbeiten von CHAPPELL & WHITE (1974) PITCHER (1982; 1983) und PEARCE et al. (1984) haben gezeigt, daß Granite mit Hilfe geochemischer Merkmale verschiedenen tektogenetischen Gruppen zugeordnet werden können.

Nach Kriterien von PITCHER (1982) sind die Hauzenberger Granite eindeutig in die Gruppe der S-Typ-Granite zu stellen (Tab. 4.5). Für ihre Genese bedeutet dies, daß sie durch Aufschmelzung kontinentalen Krustenmaterials entstanden sind.

Grundlage für die von PEARCE et al. vorgeschlagene Einteilung von Graniten sind die Konzentrationen von K_2O , Rb, Ba, Th, Ta, Nb, Ce, Hf, Sm, Y und Yb. Das Verteilungsbild dieser Elemente (ohne Ta, Hf, Sm und Yb, die hier nicht vorliegen) ähnelt stark den entsprechenden Konzentrationsmustern von "collision granites" (COLG). Eine Entscheidung, ob es sich bei den Hauzenberger Graniten um "syn-collision granites" oder um "post-collision granites" handelt, ist mit dieser Methode jedoch nicht möglich.

Tab. 4.5: Merkmale der Hauzenberger Granite für eine Zuordnung zu S-Typ-Graniten nach PITCHER (1982).

hohe SiO_2 -Gehalte bei relativ geringer Schwankungsbreite (67,9 % - 73,4 % bei den Hauzenberger Gesteinen)
molares Verhältnis $Al / (Na + K + Ca/2) = 1,14 - 1,31$ (Mittelwert = 1,22)
$^{87}Sr/^{86}Sr$ -Anfangsverhältnis vom Hauzenberger Granit II = 0,7089 (CHRISTINAS 1979)
normativer Korund meist >1 %
monzogranitische Modalzusammensetzung
Fehlen von assoziierten Vulkaniten
Fehlen von Hornblende und Pyroxen
Kalifeldspat tritt häufig als Einsprengling auf
Muskovitführung
Auftreten von Titanbiotit
Cordieritführung

4.4 Die Metamorphite des Bayerischen Waldes

Die weiträumige Umgebung des Hauzenberger Massivs, geographisch als "Bayerischer Wald" bezeichnet, gehört geologisch zum Moldanubikum (siehe Abb. 4.1). Ihr grober geologischer Aufbau sowie die Lage der Probenpunkte ist in den Abbildungen 4.11 und 4.12 dargestellt.

"Der Bayerische Wald ist südwestliches Randgebiet der Böhmisches Masse. Die kristallinen Gesteine der südlichen und südwestlichen Böhmisches Masse stellen aufgrund ihrer vergleichbaren tektonischen Prägung eine Einheit dar. Sie wird nach ihrer Lage zwischen Moldau und Donau als Moldanubikum bezeichnet. Das Moldanubikum zeichnet sich trotz der z.T. großen Mannigfaltigkeit der Gesteine durch ihren weitgehend gemeinsamen tektonischen und metamorphen Bauplan aus, der auf eine lange, gemeinsame Geschichte schließen läßt." (aus TROLL 1967a). Radiometrische Altersbestimmungen an Gesteinen und Mineralen ergaben, daß die älteren Gesteine des Moldanubikums, metatektische und anatektische Gneise, zwischen Paläozoikum und Karbon einer polymetamorphen Entwicklung unterlagen (SCHREYER & BLÜMEL 1974). Während der letzten Metamorphose, die zeitlich der variszischen Gebirgsbildung zugerechnet wird, war die thermische Beanspruchung der Gesteinsserien am stärksten. Dies führte zur Bildung von metatektischen Gneisen. Hierzu schreibt TROLL (1967a):

"FISCHER erkannte schon 1939 (S. 312 und S. 333), daß die Gneiswerdung des Moldanubikums nicht ein Vorgang in großer Tiefenlage, sondern in seichter bis höchstens mittlerer Tiefenlage während starker Durchwärmung (Stabilitätsfeld des Cordierit) war. Ganz allgemein nimmt die Durchwärmung von N nach S zu."

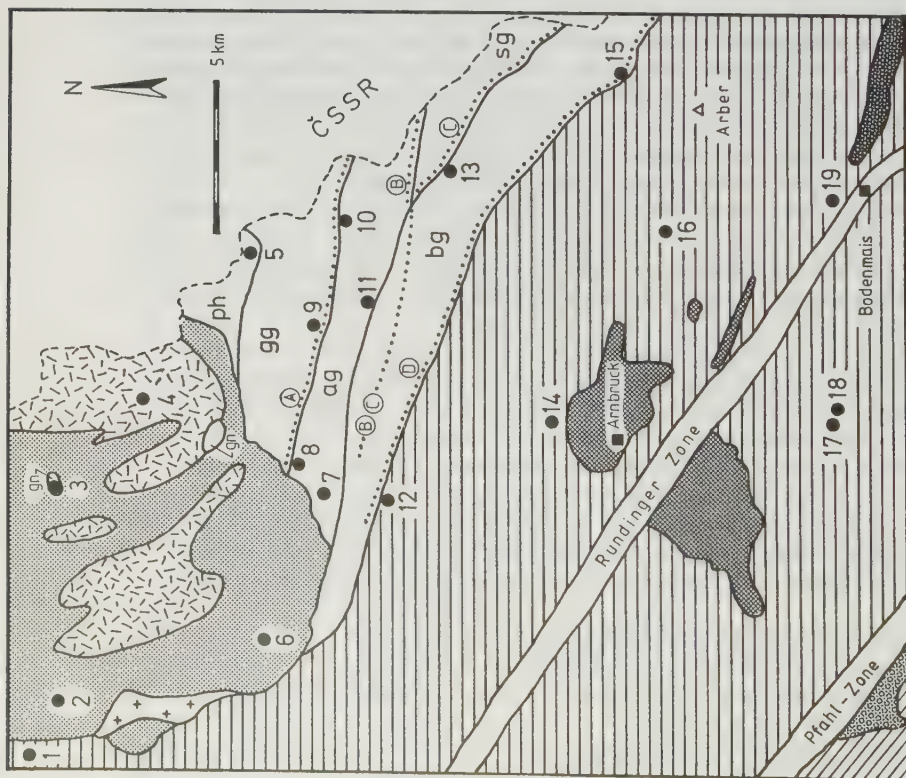
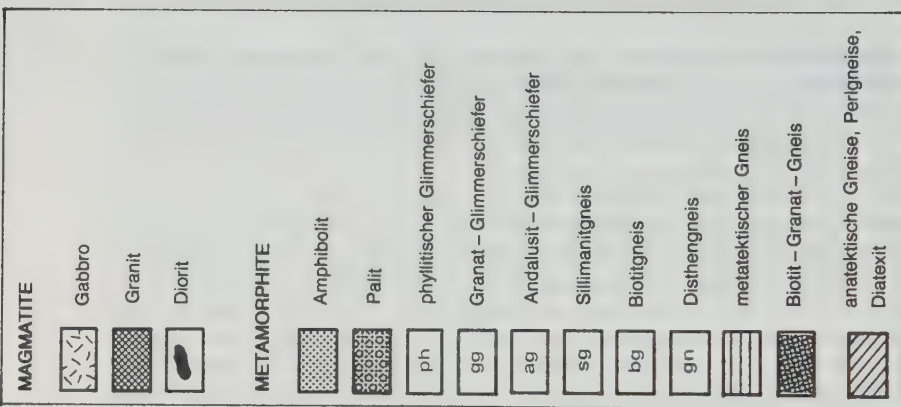
Im Hinteren Bayerischen Wald existieren Bereiche, die von Anatexis verschont blieben ("Arber-Osser-Serie"). Die dort im Gebiet Rittsteig-Lam-Bodenmais auftretenden Metapelite und Metapsammite sind eines der am besten untersuchten Beispiele für progressive Regionalmetamorphose. Bei relativ niedrigem Druck ("low pressure type metamorphism") nehmen die Metamorphosetemperaturen von N nach S kontinuierlich zu. SCHREYER & BLÜMEL (1974) legten aufgrund der vorgefundenen Mineralparagenesen und Umwandlungsreaktionen vier Isograden fest, die nach Westen konvergieren:

Isograd (1): Andalusit + Muskovit;

Isograd (2): Sillimanit + Muskovit (Andalusit $\rightarrow$ Sillimanit);

Isograd (3): Sillimanit + Kalifeldspat (Muskovit + Quarz $\rightarrow$ Kalifeldspat + Sillimanit + H_2O);

Isograd (4): Cordierit + Kalifeldspat (Biotit + Sillimanit + Quarz $\rightarrow$ Cordierit + Kalifeldspat + H_2O).



vorhergehende Seite:
Abb. 4.11: Geologische Übersicht und Lage der Probenpunkte nördlich der Pfahlzone (vgl. Tab. 5.17 u. 5.18). A – D = Lage der Isograden nach SCHREYER & BLÜMEL (1974).

nebenstehend:
Abb. 4.12: Geologische Übersicht und Lage der Probenpunkte südlich der Pfahlzone (vgl. Tab. 5.16 u. 5.18).



Die Lage der Isograden ist in **Abbildung 4.11** eingezeichnet. Im nördlichen Teil dieser prograden Metamorphoseabfolge reichten die Temperaturen nur zur Bildung von phyllitischen Glimmerschiefern und Glimmerschiefern aus. Von FISCHER & TROLL (1973) wird diese Gesteinsfolge als das tektonisch höchste Stockwerk des Moldanubikums angesehen. Im S schließen sich daran Sillimanitgneise und Cordierit-Sillimanit-Gneise an. Die pT -Bedingungen während ihrer Metamorphose betrugen schätzungsweise 650–700 °C und 3–4 kbar (BLÜMEL 1972). Diese gehen noch weiter südlich in die metatektischen Gneise des Arber-Kaitersberg-Zuges über (TROLL 1967b). An die Phyllite und Glimmerschiefer bei Rittsteig grenzt im Nordwesten eine vorwiegend aus Meta-Gabbros bestehende Gesteinsmasse, der sogenannte Gabbroamphibolitkomplex von Neukirchen a. hl. Blut (FISCHER 1929). Die Metamorphose erreichte wie in den angrenzenden Glimmerschiefern nur niedrig temperierte Bereiche (Amphibolitfazies; FISCHER et al. 1968). Neben Gebieten mit unveränderten Gabbros kommen im Gabbroamphibolitmassiv auch Gneisschollen vor, sie werden von FISCHER (1930) als hochgepreßte Teile der ehemaligen Unterlage der Gabbros interpretiert.

Das Gebiet südlich der Pfahlzone (**Vorderer Bayerischer Wald**) ist durch das Auftreten von hochmetamorphen Gneisen, Anatexiten und Diatexiten gekennzeichnet. Im östlichen Teil des Vorderen Bayerischen Waldes sind große Plutone verbreitet (Mettener Massiv, Kaußinger Massiv, Saldenburger Massiv, Hauzenberger Massiv). Daneben kommen granitische Gesteine in Form zahlreicher kleinerer Schollen und Gänge im Gneisgebirge vor. Bemerkenswert sind große Vorkommen metablastischer Gesteine (Perlgneise, Palite, Kristallgranit I; siehe TROLL 1967). Im Passauer Wald werden die moldanubischen Gesteinsserien, nach Südosten zunehmend, durch Einschaltungen von Amphiboliten, Meta-Ultrabasiten, Marmoren, Kalksilikatgesteinen und Graphitschiefern geprägt ("Bunte Gruppe").

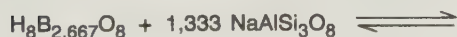
5 Ergebnisse der Boranalysen

5.1 Verhalten von Bor in granitischen Schmelzen

In B_2O_3 – SiO_2 – und B_2O_3 – Al_2O_3 –Mehrstoffsystemen wirkt Bor als "Flußmittel", d.h. es erniedrigt Schmelztemperaturen und die Viskosität von Schmelzen (PICHAVANT 1981). Experimentelle Forschungsarbeiten zum Verhalten von Bor in Silikatschmelzen und seinen Einfluß auf die Liquidustemperaturen silikatischer Mehrestoffsysteme (SiO_2 – B_2O_3 – H_2O , Ab–Or–Qz– B_2O_3 – H_2O / $p_{H_2O} = 1$ kbar) wurden von PICHAVANT (1980; 1981; 1983) sowie von MANNING & PICHAVANT (1983) durchgeführt. Sie erbrachten folgende Erkenntnisse:

1. Koexistiert eine granitische Schmelze mit einer Gasphase, dann löst sich in diesem System enthaltenes Bor bevorzugt in der Gasphase (der Verteilungskoeffizient $K = [B]_{\text{Schmelze}} / [B]_{\text{Gasphase}} = 0,33$; $p_{H_2O} = 1$ kbar; PICHAVANT 1981). Im Gegensatz dazu löst sich das volatile Element Fluor bevorzugt in der Schmelze ($K = [F]_{\text{Schmelze}} / [F]_{\text{Gasphase}} = 5,6$ – $8,3$; $T = 680^\circ C$; $p_{H_2O} = 1$ kbar; PICHAVANT 1983), während sich Chlor ähnlich dem Bor verhält und sich noch stärker als dieses zugunsten der Gasphase verteilt ($K = [Cl]_{\text{Schmelze}} / [Cl]_{\text{Gasphase}} = 0,023$; $T = 750^\circ C$; $p_{H_2O} = 2$ kbar; PICHAVANT 1983).

2. Die Liquidustemperaturen im vereinfachten, wassergesättigten Granitsystem ("Haplogranit", Ab–Or–Qz– H_2O) werden durch Zugabe von B_2O_3 erniedrigt. Die Minimum–Schmelztemperatur eines solchen Systems wird durch einen B_2O_3 –Anteil von 2 Gew.-% in der H_2O –Lösung um ca. 65 Grad reduziert (bei $p_{H_2O} = 1$ kbar), die Lage des ternären Minimums wird zur Ab–Ecke hin verschoben. Nach BURNHAM & NEKVASIL (1986) reagiert Borsäure in granitischen Schmelzen mit Albitkomponente zu einer Natriumtetraborat–ähnlichen Verbindung:



Im Magma gelöstes Bor wird nicht zu hundert Prozent in die auskristallisierenden Minerale eingebaut. Als volatiles Element kann es relativ leicht aus der Schmelze abwandern. Ein bedeutender Teil wird beim Auftreten einer koexistierenden Gasphase abdestillieren (magmatisches Sieden). In granitischen Systemen existieren Schmelze und Gas zusammen nur in einem engen pT–Bereich gegen das Ende der Erstarrung. Bei der Abkühlung von Intrusivkörpern bewegt sich eine solche schmale Zone etwa kontaktparallel von

außen zum Zentrum (SCHRÖCKE 1986). Die Gase wandern durch Porenhohlräume und Klüfte nach außen ab, wobei Bor an kühleren Orten abgeschieden werden kann. Aufgrund dieses Verhaltens kann Bor als "Indikator-Element" zur Rekonstruktion der Abkühlungsgeschichte von Intrusivkörpern geeignet sein. Außer durch Destillation, zu der immer eine mit Schmelze koexistierende Gasphase nötig ist, können leichtflüchtige Bestandteile auch direkt aus der Schmelze in das angrenzende Gestein diffundieren. Die Vorstellung eines solchen Vorganges wurde von SCHRÖCKE (1986, S. 169–287) entwickelt und als "Extraktion an Membranen" bezeichnet. Die Nebengesteine mit ihrem Porenvolumen, ihren Intergranularen und nicht geöffneten Klüften wirken dabei als semipermeable Membranen. Im Gegensatz zur Osmose sind diese Membranen für die gelösten Stoffe durchlässig und für das Lösungsmittel undurchlässig. Solange ein Potentialgefälle der Aktivitäten von Bor in der Schmelze zu Bor in der Gasphase des Nebengesteins existiert, kann Bor aus dem Magma abdiffundieren.

5.2 Borkonzentration in Hauzenberger Intrusivgesteinen

Analysenwerte

Bei der Analyse von insgesamt 79 granitischen Gesamtgesteinsproben aus dem Hauzenberger Massiv wurden Borgehalte von 1,0 – 12,2 ppm gefunden; der Mittelwert beträgt $\bar{x} = 5,3$ ppm (ohne Pegmatitproben). **Abbildung 5.2** veranschaulicht die Lage der Probenpunkte und Borgehalte an den Probennahmestellen. Eine Auflistung aller Proben und Meßergebnisse befindet sich im Anhang. Mittelwerte und Streubereiche der Borkonzentrationen sind in **Tab. 5.1** zusammengefaßt.

Wie bei den Hauptelementkonzentrationen (Kap. 4.3) bilden der Lindberg-Typus des Hauzenberger Granodiorites, der Hauzenberger Granodiorit und die Hauzenberger Granite drei Gruppen, die sich in ihren Borgehalten signifikant unterscheiden (U-Test nach WICOXON, WHITNEY & MANN; in: SCHÖN-WIESE 1985). Kein statistisch signifikanter Unterschied im Borgehalt besteht zwischen den Hauzenberger Granittypen I und II (**Abb. 5.1**). Die höchsten mittleren Borgehalte sind bei den Hauzenberger Graniten zu verzeichnen, sie liegen im Bereich von 6–7 ppm. Äußerst gering ist Bor in den Granodioriten des Lindberg-Typus konzentriert, hier erreicht der Gehalt einen Mittelwert von 1,7 ppm. Auf ähnlich niedrigem Niveau sind die Borgehalte der untersuchten Pegmatitgänge. Mit 4,2 ppm Bor nimmt der Hauzenberger Granodiorit eine Mittelstellung zwischen den Hauzenberger Graniten und dem Hauzenberger Granodiorit – Typ Lindberg ein.

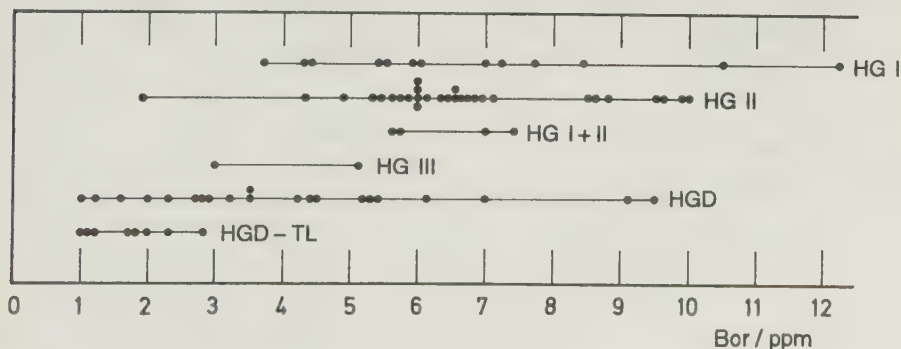


Abb. 5.1: Borgehalte Hauzenberger Gesteine, getrennt nach Typen (77 Analysen; Abkürzungen für die Gesteinsbezeichnungen siehe Anhang).

Vergleich der Meßergebnisse mit Literaturwerten von Graniten anderer Herkunftsgebiete

Im Vergleich mit Literaturwerten von Graniten anderer Provenienzen sind die Borgehalte der Hauzenberger Intrusivgesteine als unterdurchschnittlich einzuordnen. Sie liegen auf ähnlich niedrigem Niveau wie bei alpinen Graniten, Graniten der älteren Fichtelgebirgsgruppe sowie einigen Graniten aus der Sowjetunion (Tab. 5.2). An dieser Stelle sei nochmals darauf hingewiesen, daß den meisten veröffentlichten Bor-Analysenwerten emissionspektroskopische Verfahren zugrundeliegen, mit denen sich prinzipiell keine zufriedenstellende Genauigkeit erreichen läßt (siehe Kap. 2.1). Die Aussagekraft dieses Vergleiches ist deshalb sehr stark eingeschränkt, besonders bei Proben mit weniger als 10 ppm Bor. HARDER (in WEDEPOHL 1978) faßt 424 Boranalysen von Graniten aus verschiedenen Veröffentlichungen in einem Häufigkeitsdiagramm zusammen, wobei das Häufigkeitsmaximum im Bereich zwischen 5,6–10 ppm Bor liegt. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit stellt HARDER bei Granodioriten geringfügig höhere Durchschnitts-Borgehalte als bei Graniten fest.

Tab. 5.1: Mittelwerte und Streubereiche der gemessenen Borgehalte in Gesteinen des Hauzenberger Massivs.

$\bar{x}$ = Mittelwert in ppm, min – max = Variationsbereich in ppm, σ = Standardabweichung in ppm, n = Analysenzahl.

Probenbeschreibung und Analysen – Einzelwerte siehe Anhang.

Gestein	min – max	$\bar{x}$	σ	n
Hauzenberger Granodiorit-Typ Lindberg	1,0 – 2,7	1,7	0,6	8
Hauzenberger Granodiorit	1,0 – 9,5	4,2	2,3	21
Hauzenberger Granit I	3,7 – 12,2	6,8	2,4	13
Hauzenberger Granit I+II	5,6 – 7,4	6,4	0,8	4
Hauzenberger Granit II	1,9 – 10,0	6,7	1,8	29
Hauzenberger Granit III	3,0 ; 5,1	4,1	---	2
Pegmatit	1,3 ; 1,5	1,4	---	2

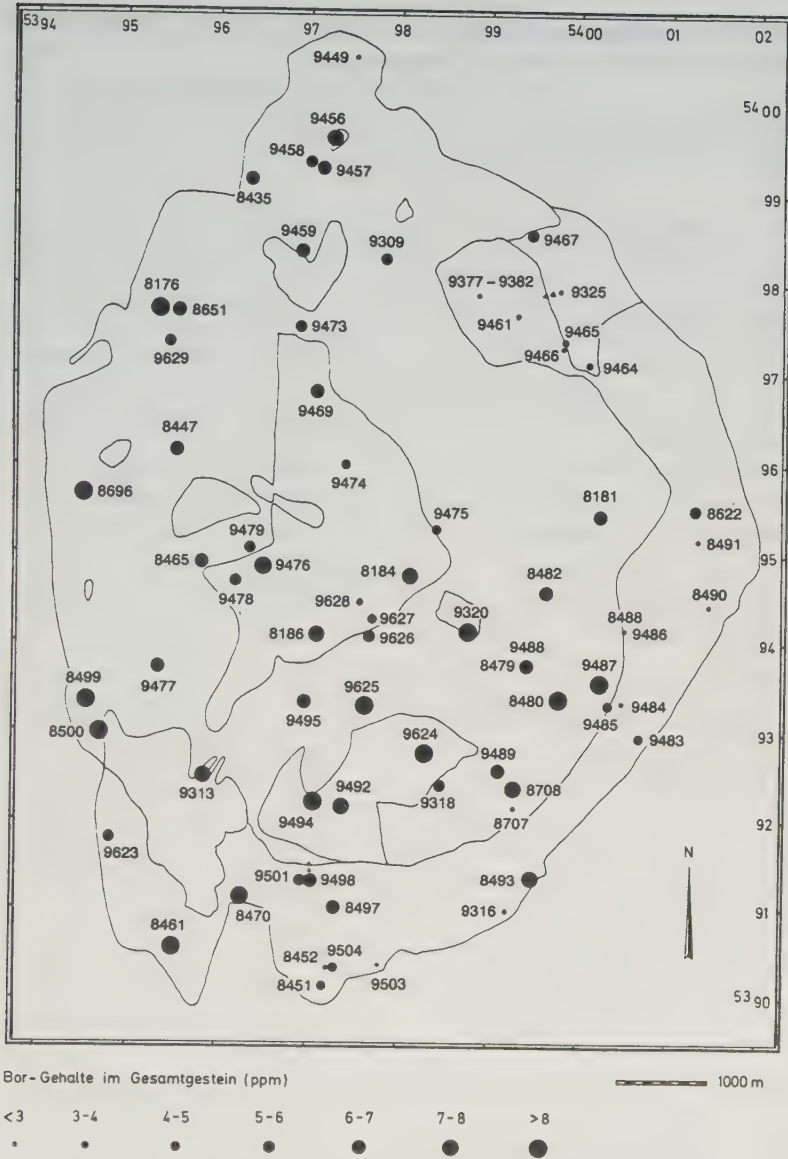


Abb. 5.2: Lage der Probenentnahmestellen im Hauzenberger Massiv. Die Durchmesser der dargestellten Punkte sind proportional zu den Borgehalten der entsprechenden Proben.

Tab. 5.2: Bor in Graniten von verschiedenen Provenienzen (Literaturwerte).
 min - max = Streubereich (ppm), $\bar{x}$ = Mittelwert (ppm).

Vorkommen	min - max	$\bar{x}$	n	Quelle
<u>UDSSR</u>				
<u>Eniseisky Massiv</u>		6,5	20	(1)
<u>Ost-Sayan</u>		16,0	10	(1)
<u>Iom-Koliwansk-Zone</u>		9,0	5	(1)
<u>Predgori Altai</u>		37,6	5	(1)
<u>Granit-Syenit-Intrusion</u>				
<u>im Süd-Tien-Shan</u>				
I. obere Intrusion:				
Alkaligranit, turmalinisiert	430 - 2000	900	16	(2)
Biotitgranit, feinkörnig	<10 - 245	74	21	(2)
Porphyrischer Granit	110 - 155	130	3	(2)
Leukokrater Granit	10 - 200	137	3	(2)
Alkali-Pegmatit	25 - 990	415	10	(2)
II. mittlere Intrusion		15	3	(2)
<u>Bol'schermy-Massiv, Ost Sayan</u>				
I. Intrusionsphase:				
Biotitgranit, grobkörnig	2 ; 4	3	2	(3)
II. Intrusionsphase:				
Leukokrat. Granit, mittelkörn.		10	1	(3)
<u>Iikha-Massiv, Ost Sayan</u>				
I. Intrusionsphase:				
Biotitgranit, grobkörnig	<1	<1	6	(3)
II. Intrusionsphase:				
Biotitgranit, mittelkörnig	<1	<1	14	(3)
<u>CORNWALL</u>				
<u>Geevor Mine</u>				
Porphyr. Biotitgranit, grobkörn., turmalinführend		1273	7	(8)
Biotitgranit, feinkörnig, turmalinführend		1460	1	(8)

(1)= SCHERBOV et al. (1983), (2)= DUSMATOV et al. (1972),
 (3)= STAVROV & KHITROV (1960), (8)= EXLEY et al. (1983)

Tab. 5.2 (Forts.): Bor in Graniten von verschiedenen Provenienzen (Literaturwerte).min - max = Streubereich (ppm), $\bar{x}$ = Mittelwert (ppm).

Vorkommen	min - max	$\bar{x}$	n	Quelle
<u>Cligga Head</u>				
Porphyr. Lithiumglimmergranit, turmalinführend, mittel-grobkörn.		839	2	(8)
<u>Iregonning-Godolphin</u>				
Lithiumglimmergranit, turmalinführend, mittelkörnig		435	10	(8)
<u>ERZGEBIRGE UND THÜRINGER WALD</u>				
ältere Erzgebirgsgruppe	21 - 340		29	(4)
jüngere Erzgebirgsgruppe	15 - 100			(4)
Thüringer Wald-Granite	24 - 1000		73	(4)
<u>Thüringer Wald, Ruhla-Brotterode</u>				
I. ältere Baustufe		18	4	(5)
II. jüngere Baustufe		68	12	(5)
<u>FICHTELGEBIRGE</u>				
I. ältere Granitgruppe				
Weißstädter Granit	≤ 2 - 10	3	10	(6)
Reut-Granit	≤ 2 - 16	5	7	(6)
Selber Granit	3 - 24	12	9	(6)
II. jüngere Granitgruppe				
Randgranit	≤ 2 - 400	28	26	(6)
Kerngranit	≤ 2 - 200	24	26	(6)
Zinngranit	5 - 42	17	13	(6)
Kösseine-Kerngranit	2 - 95	21	6	(6)
<u>ALPINE GRANITE</u>				
diverse Vorkommen	0,7 - 7	3	6	(7)

min - max = Variationsbereich in ppm

 $\bar{x}$ = Mittelwert in ppm

n = Analysenzahl

(4)= BRÄUER (1970), (5)= WASKOWIAK (1969), (6)= RICHTER & STEINER (1979), (7)= HARDER (1959a)

Zusammenhang zwischen den Konzentrationen von Bor und anderen Elementen / Bor – Variationsdiagramme

Von allen in Kapitel 4.3 diskutierten Elementen ist nur Natrium mit Bor signifikant korreliert (Tab. 5.3). Das war bisher unbekannt und mag kristallchemische Ursachen haben, die noch nicht untersucht sind.

Trägt man aber nicht die Analyseneinzelwerte, sondern die Mittelwerte der Elementkonzentrationen gegen die mittleren Borgehalte der jeweiligen Gesteinsvarietäten gegeneinander auf, erhält man bei den meisten Elementen eine signifikant lineare Punktanordnung. Die nachfolgend dargestellten Variationsdiagramme (Abb. 5.3) geben Aufschluß über die Korrelation der Bor – Durchschnittsgehalte (Tab. 5.1) mit den Mittelwerten der anderen Elemente (Tab. 4.2). Eine positive lineare Korrelation (statistische Sicherheit $s > 95\%$; ermittelt mit dem F-Test, vgl. SCHÖNWIESE 1985) existiert zwischen Bor und den Elementen Silizium, Titan, Gesamt-Eisen, Calcium, Magnesium, Mangan, Kalium, Rubidium, Strontium, Barium und Zirkonium. Mit zunehmendem Differentiationsindex (THORNTON & TUTTLE 1960) steigt die Borkonzentration linear an. Entsprechend ist die Korrelation bei SiO_2 und K_2O positiv, während Bor mit TiO_2 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , MnO , Sr und Ba negativ korreliert ist. Es fällt auf, daß eine lineare Korrelation von Bor und Natrium, wie sie zwischen Analysen-Einzelwerten besteht, bei den Analysenmittelwerten fehlt. Eine Erklärung dafür wurde nicht gefunden.

Kein gesetzmäßiger Zusammenhang konnte zwischen Bor und Fluor gefunden werden, obwohl sich beide Elemente aufgrund ihrer hohen Volatilität und chemischen Affinität (Bildung von Fluorboraten) ähnlich verhalten sollten.

Tab. 5.3: Korrelation zwischen Bor und anderen Elementen in Hauzenberger Intrusivgesteinen:

linearer Korrelationskoeffizient r und statistische Sicherheit s (F-Test; $n = 17$).

Element	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO
r	0,04	-0,20	-0,43	-0,20	-0,33	-0,31	-0,37
s	<95 %	<95 %	<95 %	<95 %	<95 %	<95 %	<95 %
Element	Na_2O	K_2O	P_2O_5	Ba	Rb	Sr	Zr
r	-0,54	0,40	0,23	-0,25	0,35	0,42	0,07
s	98 %	<95 %	<95 %	<95 %	<95 %	<95 %	<95 %

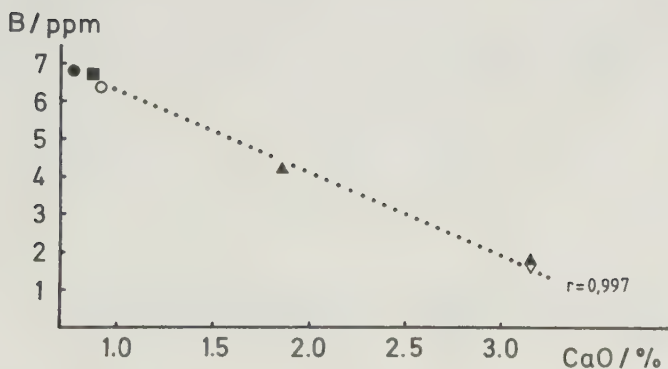
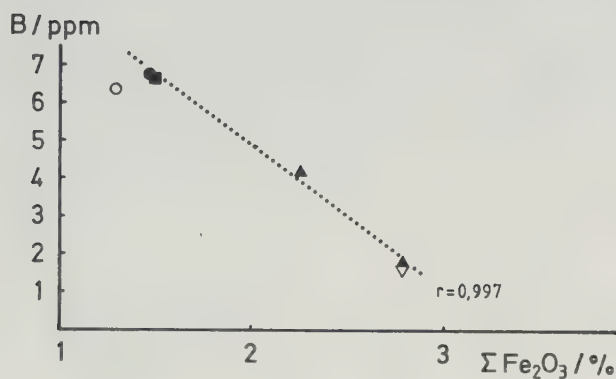
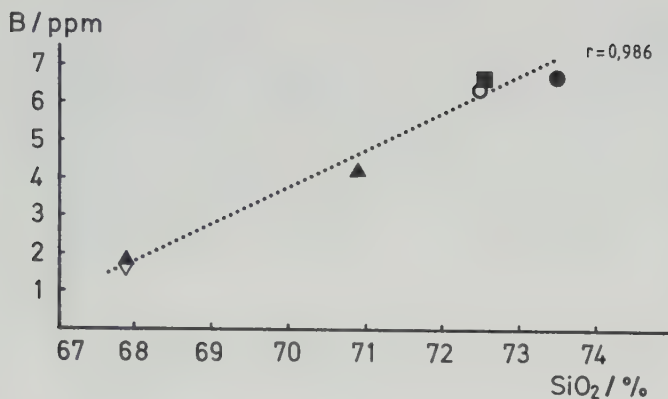


Abb. 5.3: Bor – Variationsdiagramme von Hauzenberger Intrusivgesteinen. Eingetragen sind die Analysenmittelwerte.

◇ = HGD – TL; ▲ = HGD; ● = HG I; ■ = HG II; ○ = HG I + II

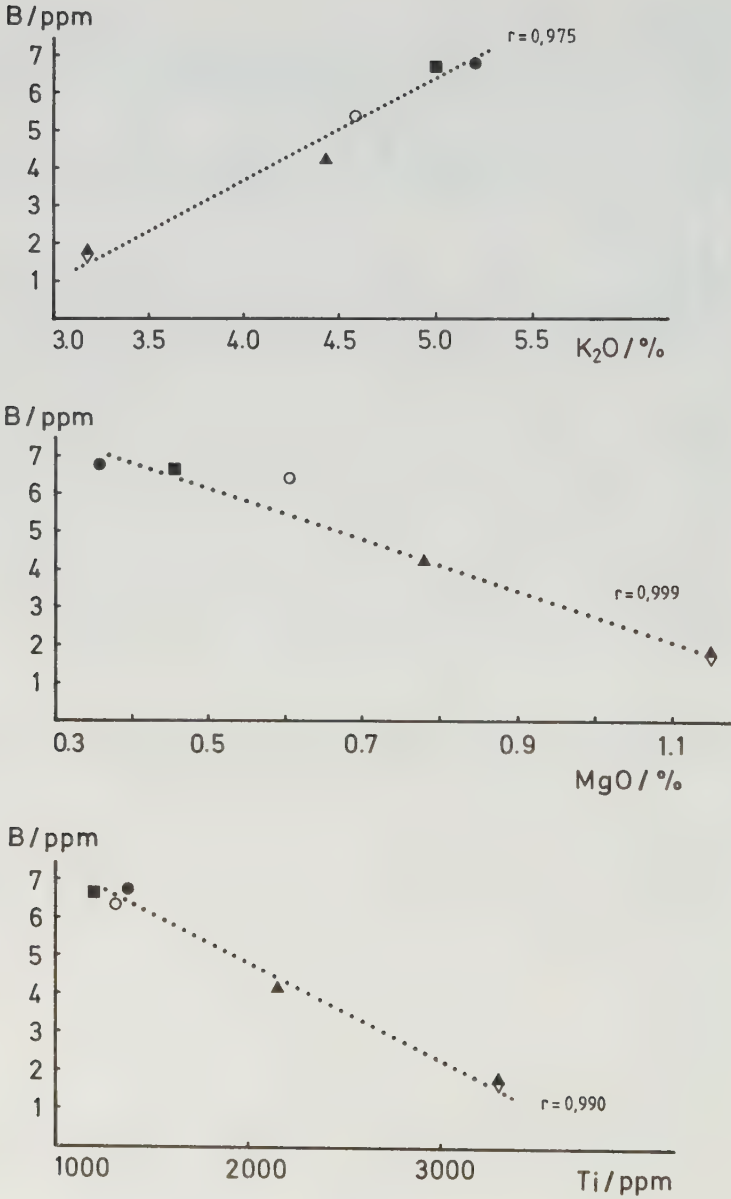


Abb. 5.3 (Fortsetzung): Bor-Variationsdiagramme von Hauzenberger Intrusivgesteinen.

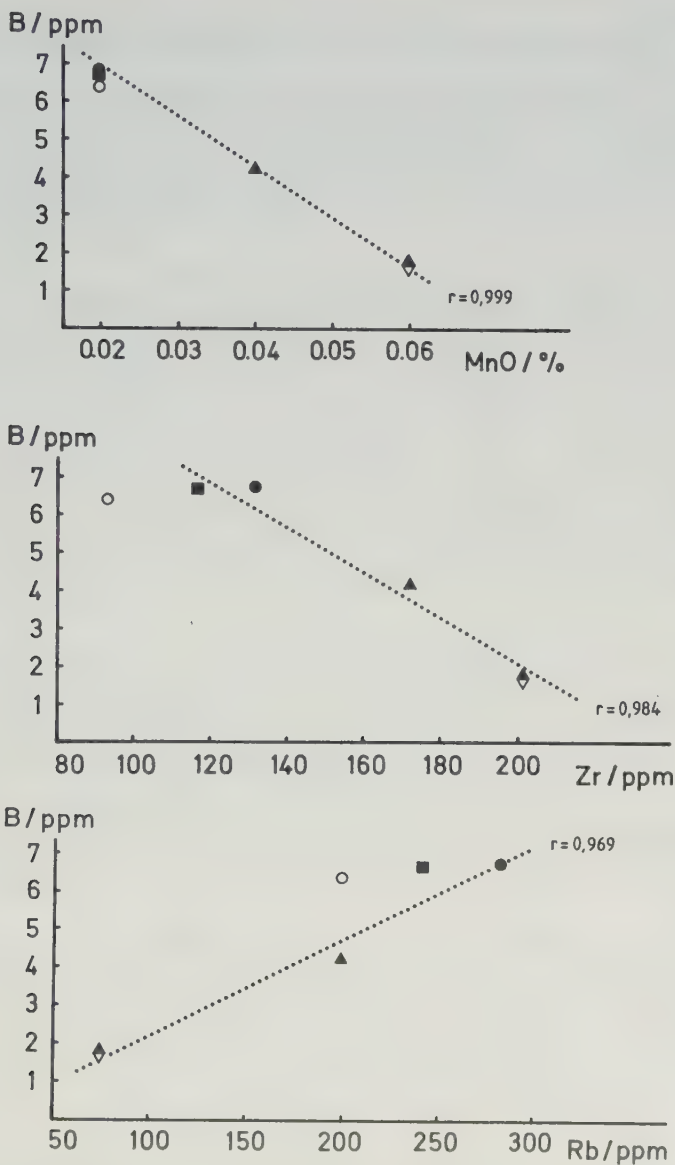


Abb. 5.3 (Fortsetzung): Bor-Variationsdiagramme von Hauzenberger Intrusivgesteinen.

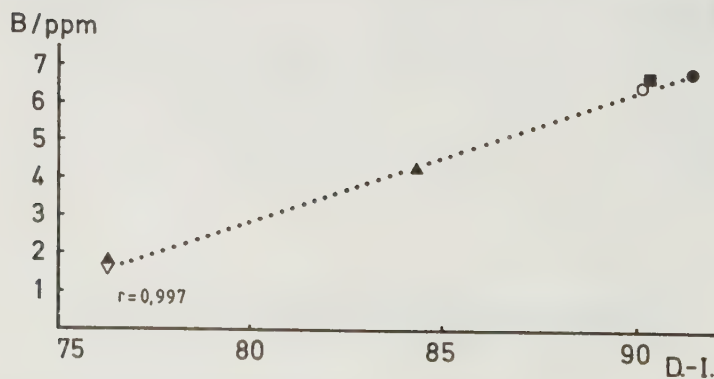
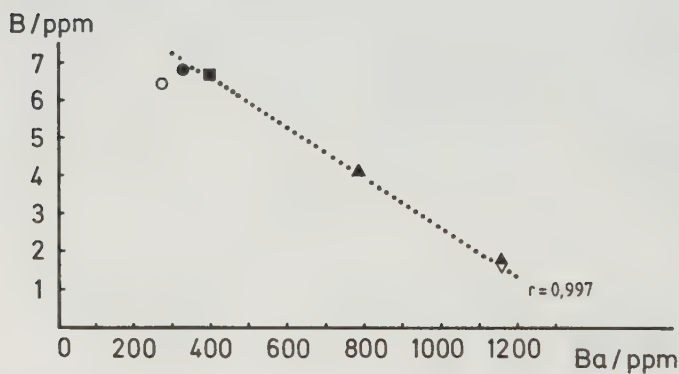
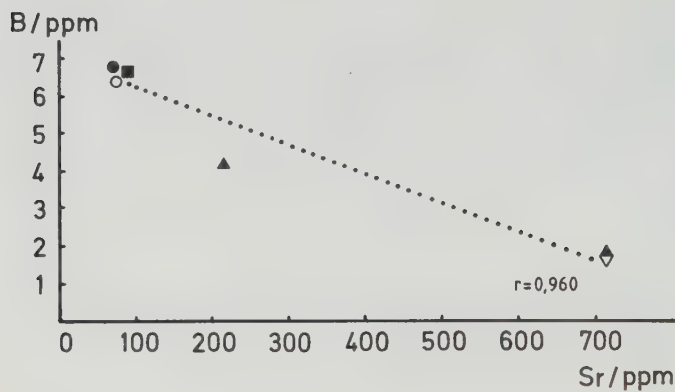


Abb. 5.3 (Fortsetzung): Bor-Variationsdiagramme von Hauzenberger Intrusivgesteinen.

5.3 Regionale Verteilung von Bor im Hauzenberger Massiv

Wie aus Abb. 5.1 ersichtlich wird, treten die niedrigsten Borgehalte bevorzugt in den Randbereichen der östlichen Massivhälfte auf. Ein detaillierteres Bild von der regionalen Variation der Borgehalte ergibt die Isoliniendarstellung der Konzentrationen (Abb. 5.4). Sie wurde mit einem mathematischen Interpolationsverfahren erstellt, das im wesentlichen auf der Arbeit von AKIMA (1978) basiert.

Die Probenpunkte mit den zugehörigen Meßwerten entsprechen hierbei einer xy -Ebene mit unregelmäßig verteilten Datenpunkten und dazu senkrecht stehenden Vektoren z . Die xy -Ebene wird flächendeckend derart trianguliert, daß die Projektionen von jeweils drei Datenpunkten Scheitelpunkte eines Dreiecks bilden. Ein bivariantes Polynom fünften Grades wird für jede dieser Dreieckszellen definiert. Zur Berechnung des Polynoms werden die partiellen Ableitungen an allen Datenpunkten geschätzt. Die praktischen Berechnungen wurden mit Hilfe der Routine "IQHSCV" der IMSL-Programmbibliothek am Großrechner des Leibniz-Rechenzentrums der Bayerischen Akademie der Wissenschaften (LRZ) ausgeführt und mit dem LRZ-Grafiksystem gezeichnet. Die Abstände der Isolinen wurden so gewählt, daß sie mit Sicherheit größer als der Meßfehler sind.

Häufig werden in der geochemischen Literatur Approximationsmethoden (Trendflächenmethoden) verwendet. Diese sind jedoch mit dem Nachteil behaftet, daß sie die von den Meßdaten gelieferten Informationen ohne physikalisch-chemischen Hintergrund mathematisch abstrahieren. Im Gegensatz dazu liefert das hier angewandte Interpolationsverfahren Flächen, die durch die Datenpunkte hindurchgehen und deren "gespeicherte elastische Energie" (=Gesamtkrümmung) minimal ist. Eine kritische Betrachtung der Untersuchungsmethoden ortsabhängiger Variablen geben BURGER & SKALA (1978).

In den meisten Bereichen des Hauzenberger Massivs bewegt sich die Borkonzentration auf einem Niveau von 5 ± 2 ppm. Lokale Maxima von 8–10 ppm Bor treten bevorzugt in den westlichen Randpartien auf. Ein weiteres Maximum mit Gehalten über 8 ppm Bor erstreckt sich zungenförmig vom südwestlichen Rand nach Nordost in das Massivzentrum. Lokale Minima mit Gehalten kleiner 2 ppm Bor befinden sich in einer peripheren Zone, die sich von Nord über Ost nach Süd erstreckt.

Faßt man die Bereiche mit durchschnittlicher, über- und unterdurchschnittlicher Borkonzentration (3–7 ppm; > 7 ppm; < 3 ppm) zu jeweils einer Fläche zusammen, gelangt man zu einer übersichtlichen graphischen Darstellung, bei der die räumliche Struktur der Borverteilung besonders deutlich sichtbar wird (Abb. 5.5).

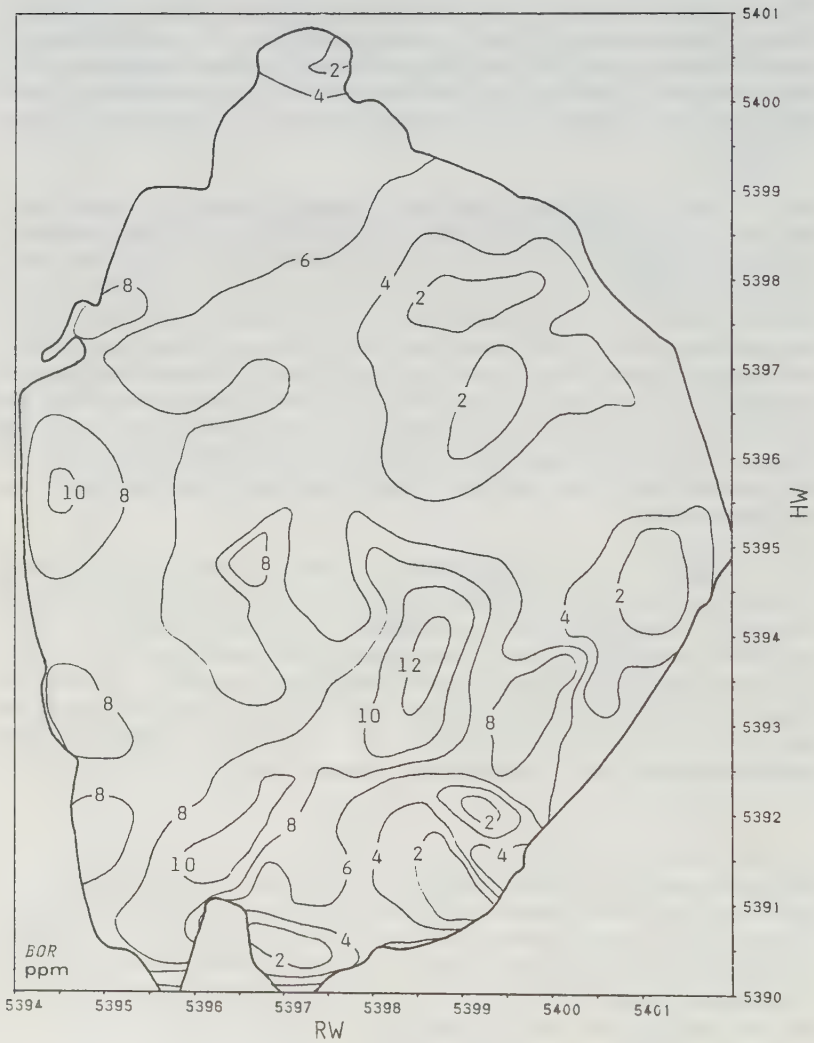


Abb. 5.4: Isolinienkarte der Borverteilung im Hauzenberger Massiv. RW = Rechtswert, HW = Hochwert der GAUSS-KRÜGER-Koordinaten. Lage der Probenpunkte siehe Abb. 5.2 (74 Proben).

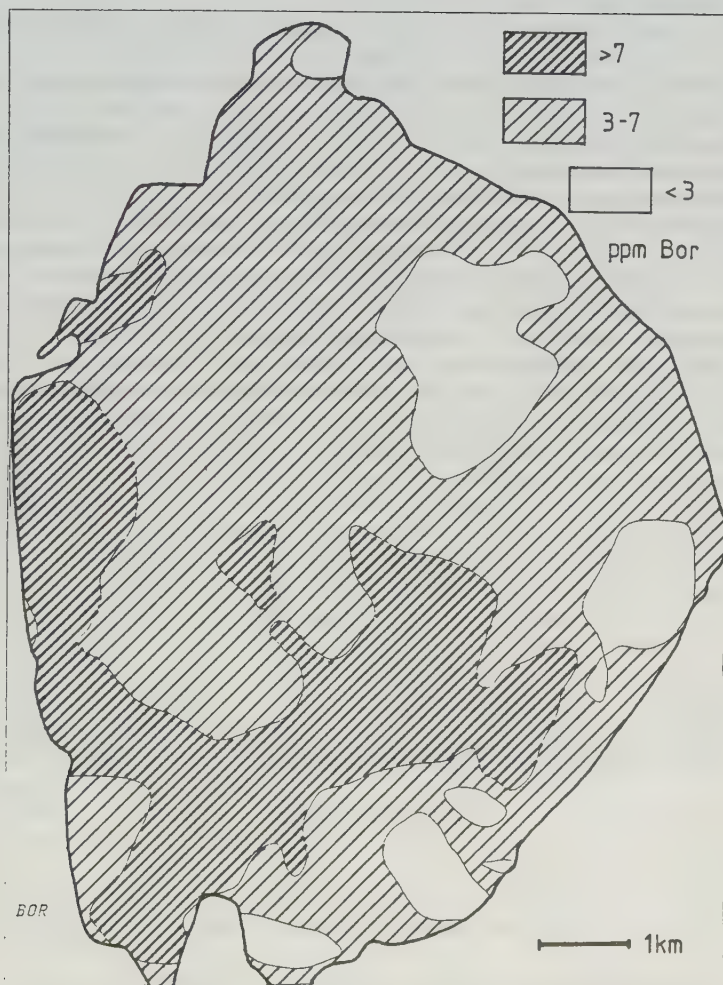


Abb. 5.5: Bereiche gleicher Bor-Konzentrationsniveaus im Hauzenberger Massiv.

Zwischen Borkonzentration und topographischer Höhe der Probennahmestelle besteht kein gesetzmäßiger Zusammenhang (U – Test nach WILCOXON, MANN & WHITNEY; in: SCHÖNWIESE 1985). Somit ist der Borgehalt im Hauzenberger Massiv innerhalb des aufgeschlossenen Bereiches vom Anschnittsniveau des Plutons unabhängig.

Variation der Borkonzentration im 10 m – Nahbereich / Lateralprofil Lindberg

In 10 m – Abständen genommene Proben (Hauzenberger Granodiorit – Typ Lindberg) vom Albrechtsbruch am Lindberg zeigen nur geringe absolute Schwankungen der Borkonzentrationen von maximal ca. $\pm 0,7$ ppm, bei insgesamt niedrigen Gehalten (Mittelwert $\bar{x} = 1,7$ ppm B, rel. Standardabweichung $\sigma = 40$ %). Die sehr ausgeglichene Borverteilung innerhalb des Profils ist in Abb. 5.6 graphisch dargestellt. Der höchste Borgehalt tritt in der Nähe eines Porphyritganges auf, der das Profil im NO durchsetzt. Wie die Fehlerbalken in der Graphik verdeutlichen, liegt der (geschätzte) absolute Meßfehler in der Größenordnung von 0,7 ppm Bor. Aufgrund der großen Mobilität des Bors bei hohen, magmatischen Temperaturen konnten sich während der magmatischen Intrusion innerhalb kleinräumiger Magmenbereiche keine ausgeprägten Konzentrationsgefälle aufbauen bzw. erhalten.

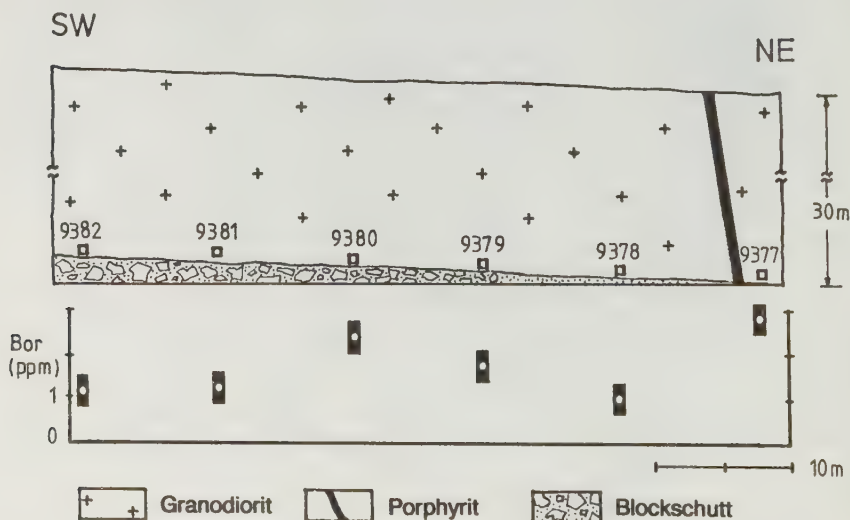


Abb. 5.6: Geochemisches Profil im Steinbruch Albrecht am Lindberg, unterste Sohle der westlichen Bruchwand (R: 5398,86 H: 5397,88).

oben: Profilskizze mit Lage der Probenpunkte.

unten: Borgehalte der darüber eingezeichneten Proben mit Fehlerbalken.

5.4 Bor in Verwitterungsprodukten von Hauzenberger Graniten

Bor im Verwitterungsprozess

Die Gesteinsverwitterung stellt eine wichtige Stufe im geochemischen Kreislauf dar. Ihre Produkte bilden die Pedosphäre, das Bindeglied zwischen Lithosphäre und Biosphäre. Als Spurenelement ist Bor für das Pflanzenwachstum unerlässlich, wirkt aber bereits in relativ geringen Konzentrationen für Pflanzen toxisch. Gerste zum Beispiel erleidet schon bei 18 ppm wasserlöslichem Bor im Boden ernsthafte Wachstumsschäden (CARTWRIGHT et al. 1984). Bevor der Weg des Elementes Bor beim Verwitterungsprozess verfolgt werden soll, stellt sich die Frage, welche Reaktionen überhaupt im Verlauf der Granitverwitterung ablaufen.

Ein wesentlicher Faktor bei der Verwitterung sind die klimatischen Bedingungen. Im gemäßigten Klima mit einer jährlichen Niederschlagsmenge von 600–1300 mm und im saurem pH-Bereich werden bei der Verwitterung von Silikatgesteinen Alkalien, Erdalkalien und in geringem Maße auch Kieselsäure abgeführt, während sich Aluminium, Eisen – (III) und Titan anreichern. Bei der Zersetzung von Granit treten als Mineralneubildungen unter diesen Bedingungen hauptsächlich Kaolinit, Montmorillonit, Halloysit (bzw. die dehydrierte Form Metahalloysit), Vermiculit und Illit auf (LOUGHNAN 1969; MATTHES 1983). Eisen wird unter oxidierenden Bedingungen als Limonit ausgefällt. WILKE & SCHWERTMANN (1977) beschreiben in Granitgrusen aus dem Bayerischen Wald das Auftreten von Glimmern, Chloriten, Quarz und Feldspat. Die Tonfraktion enthält Gibbsit und Halloysit, gebildet aus Feldspat und Biotit.

Nach GOLDSCHMIDT (1937) kann das Verhalten der verschiedenen Ionen bei Verwitterungsreaktionen direkt aus dem Ionenpotential Z/r (Ionenladung / Ionenradius) abgeleitet werden. Danach lassen sich die Ionen in 3 Gruppen einteilen:

- 1) Ionen mit niedrigem Ionenpotential ($Z/r < 3,0$) wie Alkalien und Erdalkalien gehen bei der Verwitterung in Lösung,
- 2) Ionen mit mittlerem Ionenpotential ($3 < Z/r < 9,5$) wie Be^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} und Mn^{4+} bleiben ungelöst und reichern sich an,
- 3) Ionen mit hohem Ionenpotential ($Z/r > 9,5$) wie Silizium, Phosphor, Schwefel und Bor bilden lösliche Anionenkomplexe.

Bor verhält sich demnach mobil und würde aus der Verwitterungszone ("saprolite zone") ausgewaschen werden. Für den Grad der Mobilität eines Elementes bei der Verwitterung sind aber außer dem Ionenpotential weitere

Faktoren wie pH-, Eh-Wert und Art des Trägerminerals von Bedeutung. Tritt zum Beispiel in einem Gestein der extrem verwitterungsresistente Turmalin als Borträger auf, wird das Element im Verwitterungsmaterial fixiert bleiben, ungeachtet seines hohen Ionenpotentials. Turmalin kommt aber in den Hauzenberger Gesteinen extrem selten vor, Bor ist hier zum größten Teil in Glimmern und Plagioklasen konzentriert (siehe Kap. 5.4). Abgesehen von Muskovit zersetzen sich Glimmer und Plagioklas beim Verwitterungsprozess leicht und Bor müßte zunächst in löslicher Form freigesetzt werden.

Analysenwerte

Bei Verwitterungsproben aus dem Hauzenberger Granitmassiv wurden Borgehalte gemessen, die sich größenordnungsmäßig nicht von den Werten der zugehörigen Frischgesteinsproben unterscheiden (Tab. 5.4). Im Durchschnitt enthalten die Zersatzproben 6,4 ppm Bor (18 Proben), die entsprechenden Frischgesteine 5,5 ppm Bor (12 Proben).

Beim Vergleich von Proben innerhalb einzelner Vertikalprofile mit tonreichen Zonen lassen sich aber Unterschiede der Borkonzentrationen zwischen Ausgangsgesteinen und Verwitterungsprodukten feststellen (Tab. 5.4). Gegenüber den unverwitterten Festgesteinen sind die Borgehalte der tonarmen Verwitterungsbildungen nahezu unverändert, während sie bei den stark umgewandelten, tonreichen Zersatzproben ansteigen. Das mittlere Verhältnis von Bor im Granitzersatz zu Bor im Ausgangsgestein beträgt 1,97 bei tonreichen (Tongehalt $>1\%$) und 0,99 bei tonarmen (Tongehalt $\leq 1\%$) Proben.

Daß Bor in tonigen Produkten der Granitverwitterung angereichert sein kann, zeigte bereits HARDER (1959a) an Proben aus dem Harz. Die physikalisch-chemischen Verwitterungsbedingungen jener Proben sind denen im Hauzenberger Gebiet vergleichbar. Zum größten Teil ähnliche Ergebnisse erzielten SCHERBOV et al. (1983) bei sauren und basischen Festgesteinen und ihren Verwitterungsprodukten aus acht verschiedenen Intrusivgebieten der Sowjetunion.

Wie kann es zu Bor-Anreicherungen in tonreichen Verwitterungshorizonten kommen ?

Untersuchungen zum Thema Bor-Fixierung in Phyllosilikaten zeigen, daß ein Einbau von Bor in das Schichtgitter von authigenen Tonmineralen möglich ist (HARDER 1961; POTTER et al. 1963; SHAW & BUGRY 1966; SHIMP et al. 1969). Bei Modell-Experimenten von BROCKAMP (1973) reicherte sich Bor in synthetisch hergestellten Montmorilloniten aus hochverdünnten Borsäure-

lösungen um den Faktor 80–1000 an. Die Konzentrationen der Lösungen betrug 0,5–100 ppm Bor, der pH-Wert lag im Bereich von 8–10. Der Boreinbau ist irreversibel und findet wahrscheinlich auf tetraedrisch koordinierten Gitterplätzen statt. Im Gegensatz dazu ist das an detritische Schichtsilikate adsorbierte Bor nur locker gebunden und kann leicht wieder ausgetauscht werden. Ob bei detritischen Tonmineralen ein Einbau von Bor auf Tetraederplätze der Gitterschichten möglich ist, wie von HARDER (1959b, 1961) propagiert wurde, ist bis heute nicht sicher geklärt.

Es ist anzunehmen, daß die erhöhten Borkonzentrationen in den stark verwitterten Zonen über den Hauzenberger Festgesteinen auf einen analogen Boreinbau in authigene Tonminerale zurückzuführen sind.

Tab. 5.4: Borgehalte von Verwitterungsprodukten aus dem Hauzenberger Massiv im Vergleich mit den Ausgangsgesteinen, Tongehalte und pH-Werte (n.b. = nicht bestimmt).

Ausgangsgestein		Zersatzgrus				Toniger Zersatz			
Probe	Bor (ppm)	Probe	Bor (ppm)	Ton (%)	pH	Probe	Bor (ppm)	Ton (%)	pH
8176	9,6	8177	9,5	n.b.	n.b.				
9309	5,8	9310	4,8	<1	4,5				
9467	5,1	9468	4,4	<1	5,1				
9318	5,6	9319	4,8	<1	5,9				
9316	1,2	9317	3,0	<1	5,9				
9629	5,4	8441	7,1	n.b.	n.b.				
9628	3,7					8376	9,7	n.b.	n.b.
9493	5,9					8374	9,0	10	6,9
9489	6,5	9490	4,1	<1	4,4				
9489	6,5	9491	3,9	1	4,2				
9495	6,0	9496	5,5	<1	4,4	9497	7,9	3	4,4
9503	3,5	8457	1,4	<1	5,9	8458	8,5	19	4,4
		8439	6,3	n.b.	n.b.				
		8445	7,8	n.b.	n.b.				
		9312	6,0	n.b.	n.b.				
		8710	11,3	n.b.	n.b.				

Bei einer lediglich adsorptiven Bindung wäre Bor durch Niederschläge längst ausgewaschen und über fließende Gewässer abgeführt worden.

Keine Beziehung besteht offensichtlich zwischen Borgehalten und pH – Werten, die zwischen pH 4,2 – 6,9 variieren.

5.5 Borkonzentration in Glimmern, Feldspäten, Quarz und Apatit

Wie bereits erwähnt, treten in den untersuchten Gesteinen aus dem Hauzenberger Massiv keine selbständigen Bormineralen auf, bei den analysierten Metamorphiten sind sie eventuell in Spuren vorhanden (Turmalin). Der weitaus größte Teil des in diesen Gesteinen enthaltenen Bors ist an andere gesteinsbildende Minerale gebunden. In diesem Kapitel soll nun untersucht werden, in welchem Verhältnis das Bor auf einzelne Mineralfraktionen verteilt ist und in welchen Konzentrationen es darin vorkommt.

Zum Einbau von Bor in Minerale

Das Element Bor kann auch in Nichtbormineralen in erheblichen Konzentrationen enthalten sein. In Silikatmineralen wurden Borgehalte von weniger als 1 ppm bis zu mehreren tausend ppm gefunden (HARDER 1959a; STAVROV & KHITROV 1960; OFTEDAL 1964b; KOSALS & MAZUROV 1968; YEZHKOV & LEVCHENKO 1972; MALINKO et al. 1979; RAMENDIK & LISITSYN 1979; GREW & ROSSMAN 1985). Prinzipiell kann Bor in verschiedenen Formen in den Mineralen enthalten sein:

- 1) in Flüssigkeitseinschlüssen ("fluid inclusions"),
- 2) als separate, Bor – reiche Phase im Wirtsmineral eingeschlossen,
- 3) dispers im Wirtsgitter verteilt, als isomorpher Ersatz für andere Elemente oder auf Zwischengitterplätzen.

Zu Punkt 1): Bor in Flüssigkeitseinschlüssen ist wegen ihrer Kleinheit analytisch äußerst schwer nachweisbar. Aufgrund des niedrigen Atomgewichts kann es mit der Elektronen – Mikrosonde nicht erfaßt werden. Tochterkristalle aus Flüssigkeitseinschlüssen können, sofern sie genügend groß sind, mit röntgenographischen Methoden diagnostiziert werden. ZOLENSKY & BODNAR (1982) konnten mit Hilfe von Einkristallaufnahmen in der Gandolfi – Kamera den Tochterkristall eines Einschlusses in Spodumen als die Verbindung $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ identifizieren. KALYUZHNY fand in Einschlüssen von pegmatitischem Topas das Borat Teepleit $\text{Na}_2\text{B}(\text{OH})_4(\text{Cl})$; von anderen Bearbeitern wurden Borax

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und Avogadrit $(\text{K,Cs})\text{BF}_4$ in Einschlüssen pegmatitischer Minerale gefunden (nach ROEDDER 1984). Die zum Teil beträchtlichen Borgehalte von Quarz (bis 34 ppm B, HARDER 1959a) könnten nach einer Vermutung von STAVROV & KHITROV (1960) ebenfalls an Flüssigkeitseinschlüssen gebunden sein. Radiographische Studien von MALINKO et al. (1979) an Quarzkristallen aus einem Granat-Skarn ergaben kleinste, punktuelle Boranreicherungen, die in bestimmten Ebenen gehäuft auftraten. Nach mikroskopischem Befund waren in diesen Ebenen, die parallel zu den Kristallwachstumsflächen zoniert auftraten, Anhäufungen von Flüssigkeitseinschlüssen feststellbar. Dies gibt einen Hinweis darauf, daß Bor in Quarz an Flüssigkeitseinschlüssen gebunden sein kann.

Eigene Versuche, bei denen feingemahlenes Granitpulver (Probe 8479, Borgehalt 6,8 ppm) in schwach angesäuertem Wasser (HCl ; pH ca. 3,5) aufgeschlämmt und nach 19 Stunden abfiltriert wurde, ergaben, daß ca. 1 ppm Bor in Lösung gegangen waren. Da bei diesem pH-Wert die Minerale eines Granites nur äußerst gering löslich sind, ist diese Beobachtung ein Hinweis auf die Existenz wasserlöslicher Borverbindungen in Granit. Diese können sich in Flüssigkeitseinschlüssen oder auf Intergranularen befunden haben und durch den Mahlvorgang freigesetzt worden sein.

Weitere Erkenntnisse über den Beitrag von Flüssigkeitseinschlüssen zum Borgehalt von Mineralen könnten durch Erhitzen möglichst reiner, homogener Kristalle über die Dekreпитationstemperatur ihrer Einschlüsse erhalten werden. Aus dem Dekreпитat könnte das freigewordene Bor extrahiert und quantitativ bestimmt werden⁽¹⁾. Als experimentelle Methode würde sich hierzu die Pyrohydrolyse (siehe Kap. 2) anbieten.

Zu Punkt 2): Separate Bormineralphasen in gesteinsbildenden Silikaten können als Frühausscheidungen, Entmischungen oder als Neubildungen infolge Stoffzufuhr auftreten. Falls sie nicht lichtmikroskopisch auflösbar sind, ist ihr Nachweis sehr schwierig. GREW & ROSSMAN (1985) berichten über Versuche von M.A. CARPENTER (Cambridge), mit dem Transmissionselektronenmikroskop submikroskopische Verwachsungen einer B-reichen Entmischungsphase in Sillimanit nachzuweisen. Nach CARPENTER können feinstverteilte Einschlüsse einer Bormineralphase mit dem TEM wahrscheinlich nicht entdeckt werden.

⁽¹⁾ HARDER (1959a) führte einen solchen Dekreпитationsversuch an Amethyst mit einem Borgehalt von ca. 34 ppm durch. Die Probe wurde auf "Rotglut" erhitzt und ausgewaschen. Der anschließend ermittelte Borgehalt unterschied sich nicht von dem der unerhitzten Probe. Angaben des Autors zu den Versuchsbedingungen (genaue Erhitzungstemperatur und -Dauer, genaue Dekreпитationstemperatur, Methode des Auswaschens) fehlen leider bzw. sind so wenig präzise, daß eine Deutung dieses Ergebnisses nicht möglich ist.

Eine recht interessante Methode zur Untersuchung der räumlichen Borverteilung in Mineralkörnern wurde von MALINKO et al. (1979) angewandt. Das Verfahren beruht auf der radiographischen Aufzeichnung der $^{10}\text{B}(\text{n},\alpha)$ -Reaktion und gestattet die Bestimmung von Borverteilungen in mikroskopischen Dimensionen, sofern der Lithiumgehalt der Probe ihren Borgehalt nicht wesentlich übersteigt. Auf diese Weise gelang es, Bor- "Anomalien" innerhalb von Mineralkörnern "in situ" mit einer Auflösung von ca. $10\text{ }\mu\text{m}$ zu bestimmen (zur Methode siehe Kap. 2). Bereiche mit erhöhten Borgehalten erwiesen sich als syngenetisch (z.B. Verwachsungen von Danburit mit Granat) oder als epigenetisch (Boranreicherungen in Mikrorissen und an Korngrenzen von Granat, Wollastonit und Spinell).

Es wäre theoretisch möglich, daß hohe Borgehalte in Feldspäten als Reedmergnerit (NaBSi_3O_8), dem Bor-Analogon von Albit, entmischen. Ein Hinweis für eine solche Beobachtung konnte in der Literatur nicht gefunden werden.

Zu Punkt 3: Bor kann mit Sauerstoff trigonal planar oder tetraedrisch koordiniert auftreten (LOEWENSTEIN 1956; HARDER 1959a; CHRIST 1965; GREW & HINTHORNE 1983; GREW & ROSSMAN 1985). Die B-O-Bindungslänge in Kristallen beträgt im Durchschnitt etwa $1,37\text{ \AA}$ bei Dreierkoordination und $1,47\text{ \AA}$ bei tetraedrischer Koordination (CHRIST 1965; HARDER in WEDEPOHL 1978). Sowohl die BO_3 -Dreiecke wie auch die BO_4 -Tetraeder können über gemeinsame Sauerstoffecken vernetzt sein und analoge Strukturen wie die Silikate bilden. Das Bor-Sauerstoff-Tetraeder (Kantenlänge ca. $2,4\text{ \AA}$) ist geringfügig kleiner als das Silizium-Sauerstoff-Tetraeder (Kantenlänge ca. $2,61\text{ \AA}$, SiO-Bindungslänge ca. $1,61\text{ \AA}$, nach SMITH & BAILEY 1963). Die geometrische Ähnlichkeit ihrer Sauerstoff-tetraeder legt prinzipiell einen Ersatz von Si durch B nahe.

Theoretische, kristallchemische Betrachtungen zu diesem Thema wurden u.a. von BARSUKOV (1958), CHRIST (1965) und GREW & ROSSMAN (1985) veröffentlicht. Zusammenfassend ergeben sich daraus folgende Erkenntnisse:

Eine Substitution von SiO_4 -Tetraedern ist durch $\text{B}(\text{O}_3\text{OH})$ -Tetraeder in Silikaten mit mindestens einem unverknüpften Tetraedersauerstoff möglich, wobei der Ladungsausgleich durch eine Hydroxylgruppe erfolgt. Ein Ersatz von Si durch B bei gleichzeitigem Ladungsausgleich durch sechsfach koordinierte Kationen ist ebenfalls möglich. In Alumosilikaten wird Aluminium nicht durch Bor ersetzt, außer bei ungeordneten Strukturen oder Bor-reichen Endgliedern wie Reedmergnerit (CHRIST 1965). Eine Substitution von oktaedrisch koordiniertem Aluminium in Aluminiumsilikaten oder Aluminium-Alumosilikaten (z.B. Muskovit oder Biotit) ist umstritten.

Experimentell bestätigt wurde die Substitution $\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{B}^{3+}$ beim Chondroit

(ein Inselsilikat der Humitgruppe). Hierbei werden bis zu 6 % des Siliziums durch Bor ersetzt, der Ladungsausgleich erfolgt anionisch durch eine gekoppelte Substitution von Sauerstoff durch Hydroxylionen (HINTHORNE & RIBBE 1974).

Nach neueren Untersuchungen von GREW & ROSSMAN (1985) ist Bor in Sillimanit dreifach koordiniert, wobei die BO_3 -Gruppe nicht streng planar ist, sondern das zentrale Boratom etwas aus der Ebene versetzt und mit einem vierten Sauerstoff schwach koordiniert ist.

Die gleichermaßen geringen Ionenradien von Bor, Beryllium und Phosphor (Tab. 5.5) werden von HARDER (1959a, in WEDEPOHL 1978) als bestimmender Faktor für einen möglichen Ersatz letzterer beider Elemente durch Bor herangezogen. Als Hinweis dafür deutet HARDER hohe Borgehalte in Leukophan, Melinophan und Phenakit. Dieser Ansicht widerspricht OFTEDAL (1965) mit der Begründung, daß in Beryllium-Mineralen wie Chrysoberyll und Beryll kein Bor gefunden wurde, obwohl im selben Vorkommen Bormineralen auftraten. Der Grund für die Unmöglichkeit eines gegenseitigen Ersatzes von Bor und Beryllium ist in der großen Differenz zwischen den Ionenradien von B^{3+} und Be^{2+} von über 50 % zu suchen. Im Vergleich dazu werden bei der Substitution von K^+ (1,33 Å) durch Cs^+ (1,67 Å) als größtes Ion und Na^+ (0,97 Å) als kleinstes Ion maximal 25 % Unterschied der Ionenradien toleriert. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß in dem Beryllium-Borat Hambergit Bor und Beryllium völlig unterschiedliche Gitterplätze einnehmen und sich gegenseitig nicht ersetzen.

Ein Eintritt von Bor auf Zwischengitterplätze, analog dem Kohlenstoff in Periklas oder Olivin (FREUND 1980) wäre denkbar. Indiz dafür ist die bei Auslaugungsexperimenten von Silikatmineralen beobachtete hohe Beweglichkeit der Boratome im silikatischen Gitter.

Tab. 5.5: Ionenradien von Bor, Beryllium und Phosphor (in Å). Quelle: WHITTAKER & MUNTUS (1970).

Koordinations- zahl	B^{3+}	Be^{2+}	P^{5+}
III	0,10	0,25	---
IV	0,20	0,35	0,25

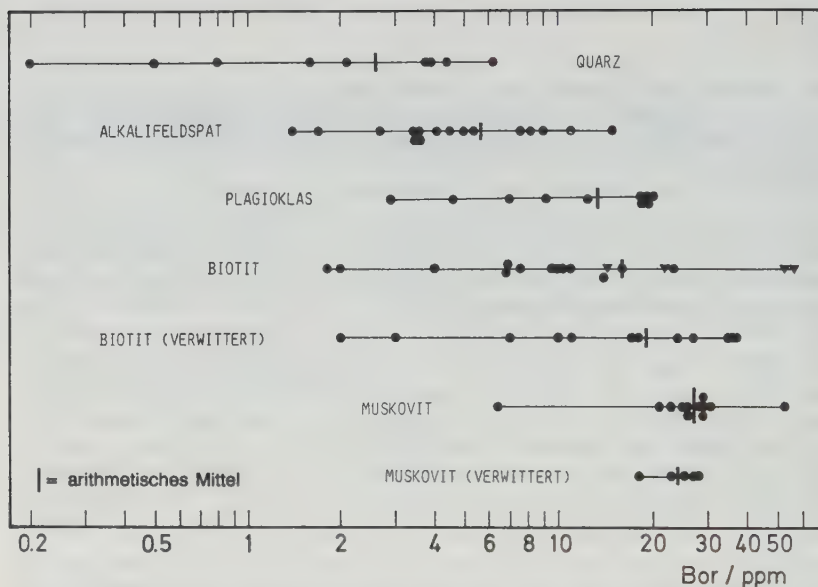


Abb. 5.7: Borgehalte gesteinsbildender Minerale des Bayerischen Waldes.

▽ = Biotit aus Metamorphiten

Analysenwerte

Die Resultate von 86 Mineralanalysen sind in den Tabellen 5.6–5.13 zusammengefaßt. Streubreiten und Mittelwerte, nach Mineralen getrennt, sind in Abb. 5.7 graphisch dargestellt.

Am borärmsten von allen untersuchten Mineralen erwiesen sich Quarz ($\bar{x} = 2,6$ ppm B; $\sigma = 1,9$ ppm; Tab. 5.12) und erstaunlicherweise auch Apatit ($x \ll 1,0$ ppm B; Tab. 5.13), bei dem wegen der Substitution $B^{3+} \rightarrow P^{5+}$ (HARDER in WEDEPOHL 1978) eine Boranreicherung erwartet werden kann. Die Borkonzentration in den Quarzen beträgt etwa ein bis zwei Fünftel der Gesamtgesteins-Borkonzentration, bei einer Granitprobe (Probe 8361, Hauzenberger Granit II) liegt sie noch wesentlich niedriger. Den höchsten Borgehalt unter den Quarzen weist ein pegmatitisch-hydrothermal entstandener Quarzkristall mit 6,2 ppm B auf (Probe HQz).

Deutlich höher als bei Quarz und Apatit liegen die Borgehalte beim Alkalifeldspat ($\bar{x} = 5,0$ ppm B; $\sigma = 2,7$ ppm; Tab. 5.10). Es fällt auf, daß pegmatitisch gebildete Kristalle ($\bar{x} = 7,1$ ppm B; $\sigma = 2,4$ ppm) höhere Gehalte als die während der Hauptkristallisation entstandenen ($\bar{x} = 3,2$ ppm B; $\sigma = 0,9$ ppm) besitzen. Ein Sanidin von Volkesfeld (Eifel) besitzt mit 1,7 ppm B von allen untersuchten Feldspäten den niedrigsten Borgehalt. Bei Sanidinen von dieser Lokalität handelt es sich um sehr reine Kristalle, die als Auswürflinge in leuzit-phonolitischen Bimstufen des Laacher-See-Vulkanis-

mus vorkommen (BANK 1967; BERTELMANN et al. 1985). Gegenüber dem Gesamtgestein ist Bor in den Alkalifeldspäten leicht abgereichert (mittleres Verhältnis Bor im Mineral / Bor im Gesamtgestein = 0,6).

Bereich sind Plagioklas ($\bar{x}$ = 12,8 ppm B; σ = 6,5 ppm; Tab. 5.11), Biotit (aus Frischgestein: $\bar{x}$ = 16,7 ppm B; σ = 15,6 ppm; Tab. 5.6; aus Verwitterungsgrus: $\bar{x}$ = 18,9 ppm B; σ = 12,2 ppm; Tab. 5.7) und Muskovit (aus Frischgestein: $\bar{x}$ = 27,8 ppm B; σ = 10,2 ppm; Tab. 5.8; aus Verwitterungsgrus: $\bar{x}$ = 24,2 ppm B; σ = 3,5 ppm; Tab. 5.9). Die mittleren Anreicherungsfaktoren gegenüber dem Ausgangsgestein betragen beim Plagioklas 2,6, beim Biotit 2,2 und beim Muskovit 4,1.

Die höchsten Borkonzentrationen aller analysierten Mineralproben besitzen zwei Biotitproben aus Gneisen (Probe 8171: 56,6 ppm Bor; Probe 8837: 53,6 ppm Bor) sowie ein pegmatitischer Muskovit von Saldenburg (Probe Mu1: 53,4 ppm Bor).

Tab. 5.6: Boranalysen von Biotiten aus Frischgesteinen.

Probe	Lokalität	Gestein	Bor
8363	Zanklbruch, Berbing	HGD	2,0
8331	Albrechtbruch am Lindberg	HGD-TL	15,0
8491	N-Hang des Frauenwaldes	HGD	1,8
8341	Steinbruch Hinterthiesen	HG I	23,1
8371	Gastingerbruch, Bauzing	HG I	16,8
8350	Steinbruch am Neidlinger Berg	HG I mit Glimmernüssen	7,6
8361	Zanklbruch, Berbing	HG II	9,6
7904	Steinbruch Kaltrum	HG II	11,0
8435	E Saßbach im Feld	HG II, leicht gerötet	6,4
M 14	Abbau Hagendorf	Pegmatit	10,3
8357	Steinbruch Brand	Pegmatit	6,9
7925	Paradiesbruch bei Schöllnach	Hbl.-Glimmer-Diorit	10,6
6331	Steinbruch Saunstein	grobkörniger Palit	14,3
8839	Angl-Mühle	phyllit. Glimmerschiefer	22,1
8171	Simpering	cordieritf. Metatexit	56,6
8837	Steinbruch Hahnenberg	Disthengneis	53,6

Tab. 5.7: Boranalysen von Biotiten aus Zersatzgrusen.

Probe	Lokalität	Gestein	Bor
8364	Zanklbruch, Berbing	HGD	7,0
8332	Albrechtbruch am Lindberg	HGD-TL	10,0
8376	Langbruch bei Hemerau	HG I	3,0
8362	Zanklbruch, Berbing	HG II	2,0
8441	Steinbruch Roßberg	HG II	24,0
8356	Steinbruch Brand	HG II	35,7
7905	Steinbruch Kaltrum	HG II	37,1
7907	Steinbruch Kaltrum	periglaziale Fließerde	27,0
7762	Himmelleitenbruch in Roßbach	Quarz-Glimmer-Diorit	18,0
7763	Himmelleitenbruch in Roßbach	Quarz-Glimmer-Diorit	16,9
7923	Paradiesbruch bei Schöllnach	Hornbl.-Glimmer-Diorit	10,9
7924	Paradiesbruch bei Schöllnach	Hornbl.-Glimmer-Diorit	34,8

Tab. 5.8: Boranalysen von Muskoviten aus Frischgesteinen.

Probe	Lokalität	Gestein	Bor
8491	N-Hang des Frauenwaldes	HGD	6,8
8341	Steinbruch Hinterthiessen	HG I	24,9
8350	Steinbruch am Neidlinger Berg	HG I	29,3
7904	Steinbruch Kaltrum	HG II	28,4
M 33	Puchanebruch	HG II	29,0
8361	Zanklbruch, Berbing	HG II	26,0
8435	E Saßbach im Feld	HG II, leicht gerötet	
M 14	Abbau Hagendorf	Pegmatit	22,9
8143	Lenkermühle	Pegmatit	28,9
4297	Püllersreuth	Pegmatit	29,8
Mu 1	B 85 Saldenburg-Gumpenreit	Pegmatit	53,4
8357	Steinbruch Brand	Pegmatit	25,9

Tab. 5.9: Boranalysen von Muskoviten aus Zersatzgrusen.

Probe	Lokalität	Gestein	Bor
8376	Langbruch bei Hemerau	HG I	23,0
8356	Steinbruch Brand	HG II	25,3
7905	Steinbruch Kaltrum	HG II	27,8
8441	Steinbruch Roßberg	HG II	27,0
8362	Zanklbruch, Berbing	HG II	18,0

Tab. 5.10: Boranalysen von Alkalifeldspäten.

Probe	Lokalität	Gestein	Bor
8491	N-Hang des Frauenwaldes	HGD	1,4
8371	Gastingerbruch in Bauzing	HG I	4,4
9474	Steinbruch am Neidlinger Berg	HG I mit Glimmernüssen	3,6
8341	Steinbruch Thiessenhäusl	HG II	3,4
8361	Zanklbruch, Berbing	HG II	3,4
8435	E Saßbach im Feld	HG II, leicht gerötet	2,7
8357	Steinbruch Brand	Pegmatit	8,1
8041	Steinbruch Wimhof	Pegmatit	5,4
2379	Abbau am Hühnerkobel	Pegmatit	7,6
M 53	Abbau Hagendorf	Pegmatit	3,6
227	Saldenburg	Pegmatit	9,0
Pe 1	Püllersreuth	Pegmatit	5,0
FS900	AKW Hirschau	Kaolinlagerstätte	4,1
San 1	Volkesfeld, Eifel	Bimstuff	1,7
BCS-376	(internationaler Standard)		11,1

Tab. 5.11: Boranalysen von Plagioklasen.

Probe	Lokalität	Gestein	Bor
8491	N-Hang des Frauenwaldes	HGD	2,9
8371	Gastingerbruch in Bauzing	HG I	18,2
9474	Steinbruch am Neidlinger Berg	HG I m. Glimmernüssen	19,3
8341	Steinbruch Thiessenhäusl	HG II	19,4
8361	Zanklbruch, Berbing	HG II	18,1
8435	E Saßbach im Feld	HG II, leicht gerötet	4,6
8357	Steinbruch Brand	Pegmatit	9,1
M 14	Abbau Hagendorf	Pegmatit	20,2
5130	Paradiesbruch bei Schöllnach	Hornbl.-Glimmer-Diorit	7,0
BCS-375	(internationaler Standard)		9,1

Tab. 5.12: Boranalysen von Quarzen.

Probe	Lokalität	Gestein	Bor
8491	N-Hang des Frauenwaldes	HGD	0,5
8371	Gastingerbruch in Bauzing	HG I	1,6
9474	Steinbruch am Neidlinger Berg	HG I mit Glimmernüssen	0,8
8341	Steinbruch Thiessenhäusl	HG II	3,9
8361	Zanklbruch, Berbing	HG II	0,2
8435	E Saßbach im Feld	HG II, leicht gerötet	2,1
8357	Steinbruch Brand	Pegmatit	4,4
HQz	Alpen	Zerrkluft	6,2
Qz-9a	Amberger-Kaolin-Werke	Kaolinlagerstätte	3,8

Tab. 5.13: Boranalysen von Apatiten.

Probe	Lokalität	Gestein	Bor
7925	Paradiesbruch bei Schöllnach	Hornblende-Glimmer-Diorit	<<1
8844	Steinbruch Saunstein	grobkörniger Palit	<<1
8839	Angl-Mühle	phyllitischer Glimmerschiefer	<<1
1903	Cerro de Mercado, Mexiko	Tuffit	<<1

Verteilung von Bor auf gesteinsbildende Minerale

Von 7 Gesteinsproben aus dem Hauzenberger Massiv liegen die Borgehalte aller Hauptminerale vor. Damit besteht die Möglichkeit, eine "Bor-Bilanz" dieser Gesteine aufzustellen.

In Abbildung 5.8 sind die Mineral-Borgehalte graphisch dargestellt. Unter allen untersuchten Mineralen erreicht Bor im **Muskovit** die höchste Konzentration. Bei Gesamtgesteinsgehalten von 4–10 ppm Bor wurden in den entsprechenden Muskoviten Werte zwischen 7–30 ppm Bor gemessen. Biotit besitzt deutlich niedrigere Borgehalte als Muskovit, sie liegen zwischen 2–23 ppm.

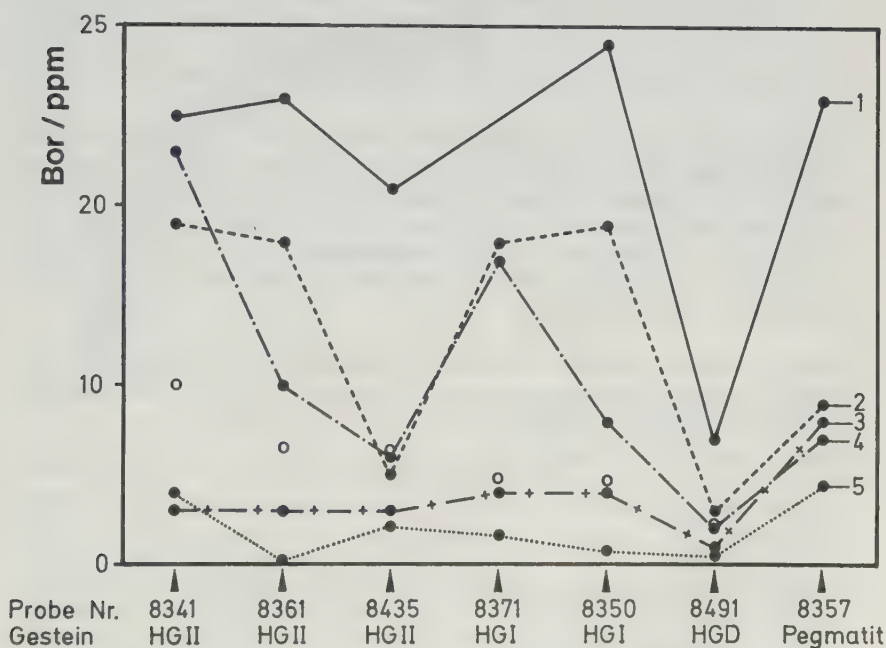


Abb. 5.8: Borgehalte von gesteinsbildenden Mineralen aus Hauzenberger Gesteinen. Die Punkte gleicher Mineralien wurden zur besseren Übersicht verbunden.

1= Muskovit 2= Plagioklas 3= Alkalifeldspat 4= Biotit 5= Quarz
o= Bor im Gesamtgestein.

Tab. 5.14: Bor in koexistierenden Muskoviten und Biotiten aus Graniten und Granodioriten.

Probe	Gestein	Mu	Bi	c_{BI}/c_{MU}
8361	Hauzenberger Granit II	26	10	0,38
8341	Hauzenberger Granit II	25	23	0,92
8435	Hauzenberger Granit II (gerötet)	21	6	0,29
8350	Hauzenberger Granit I	29	8	0,28
8491	Hauzenberger Granodiorit	7	2	0,29
8357	Pegmatit in Hauzenberger Granit	26	7	0,27
2*	Weißenstein-Marktleuthener Porphyrganit	58	<4	<0,07
46*	Zinngranit vom Rudolfstein, Fichtelgebirge	55	5	0,09
5*	Kerngranit des Waldsteinzuges, "	73	6	0,08
++	Granitoid	66	8	0,12

*) MÜLLER (1966), emissionsspektralanalytisch bestimmt

++ KHITAROV (1969)

Emissionsspektrographische Boranalysen von Glimmern aus Graniten des Fichtelgebirges, des Oberpfälzer Waldes und Oberösterreichs ergaben ebenfalls bei Biotiten niedrigere Konzentrationen als bei koexistierenden Muskoviten (MÜLLER 1966; siehe Tab. 5.14). Dasselbe wurde auch an Glimmern in Granitoiden und Glimmerschiefern aus dem Sudetenland (KHITAROV 1969) sowie in Graniten und Gneisen aus dem Thüringer Wald (WASKOWIAK 1969) beobachtet.

Niedrige Gehalte zwischen 1–4 ppm Bor besitzen die Alkalifeldspäte der Granit- und Granodioritproben, während ein pegmatitischer Alkalifeldspat (Probe 8357) 8 ppm Bor enthält.

Quarz weist durchwegs sehr niedrige Borgehalte auf, sie liegen zwischen 0,2–4,4 ppm Bor, wobei der maximale Wert in pegmatitischem Quarz (Probe 8357) auftritt.

Die Plagioklase lassen eine starke Variation ihrer Borgehalte erkennen, sie beträgt zwischen 3–19 ppm Bor. Wie aus Tab. 5.15 hervorgeht, besteht ein positiver Zusammenhang zwischen Borgehalten von Plagioklasen und seinen Hellglimmeranteilen (graphisch dargestellt in Abb. 5.9). Diese Hellglimmer liegen zum weitaus größten Teil als Serizit vor. Je stärker die Plagioklase serizitisiert sind, desto höher ist offenbar ihr Borgehalt. Prinzipiell kann Serizit selbst hohe Borgehalte in sein Gitter einbauen; HARDER (1959a) berichtet bis zu 2000 ppm Bor in serizitischen Glimmern. Denkbar wäre auch, daß im Zusammenhang mit der postmagmatischen Serizitisierung der Plagioklase eine eigene borreiche Mineralphase wie Reedmergerit oder Danburit im mikroskopischen bis submikroskopischen Bereich kristallisiert ist. Genauere Informa-

Tab. 5.15: Hellglimmeranteile der Plagioklase und ihre Borgehalte im Vergleich. Die Hellglimmergehalte sind diffraktometrisch bestimmt (siehe Kap. 3.3).

Probe	8361	8341	8435	8371	8350	8491	8357
Gestein	HG II	HG II	HG II	HG I	HG I	HGD	Pegmatit
Hellglimmer in Plagioklas (%)	6	11	1	5	8	2	2
Bor in Plagioklas (ppm)	18	19	5	18	19	3	9

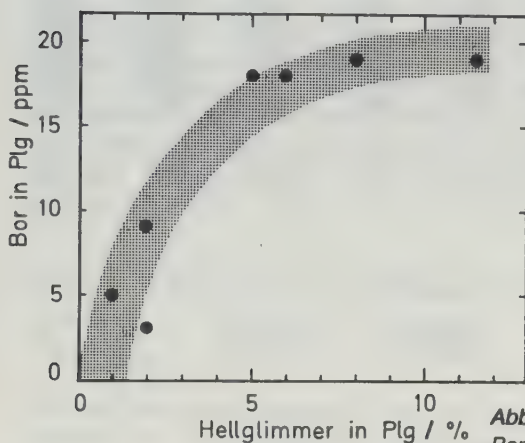


Abb. 5.9: Zusammenhang zwischen Bor- und Hellglimmergehalt von Plagioklasen Hauzenberger Gesteine.

tionen darüber könnte nur eine analytische Methode geben, welche Boranalysen im Mikrobereich gestattet, wie z.B. die von MALINKO et al. (1979) oder FURST et al. (1976) angewandte radiochemische Methode (vgl. Kap. 2).

Beim Vergleich der verschiedenen Gesteinsproben aus Abb. 5.8 läßt sich folgendes beobachten:

Die Minerale aus dem **Granodiorit** (Probe 8491) zeigen von allen Proben die niedrigsten Borgehalte mit der geringsten Variationsbreite von 0,5–7,0 ppm B.

Bei der **Pegmatitprobe** (Probe 8357) und der postmagmatisch überprägten Granitprobe (Probe 8435) liegen, abgesehen von Muskovit, die Borgehalte der übrigen Minerale ebenfalls in einem relativ engen Variationsbereich.

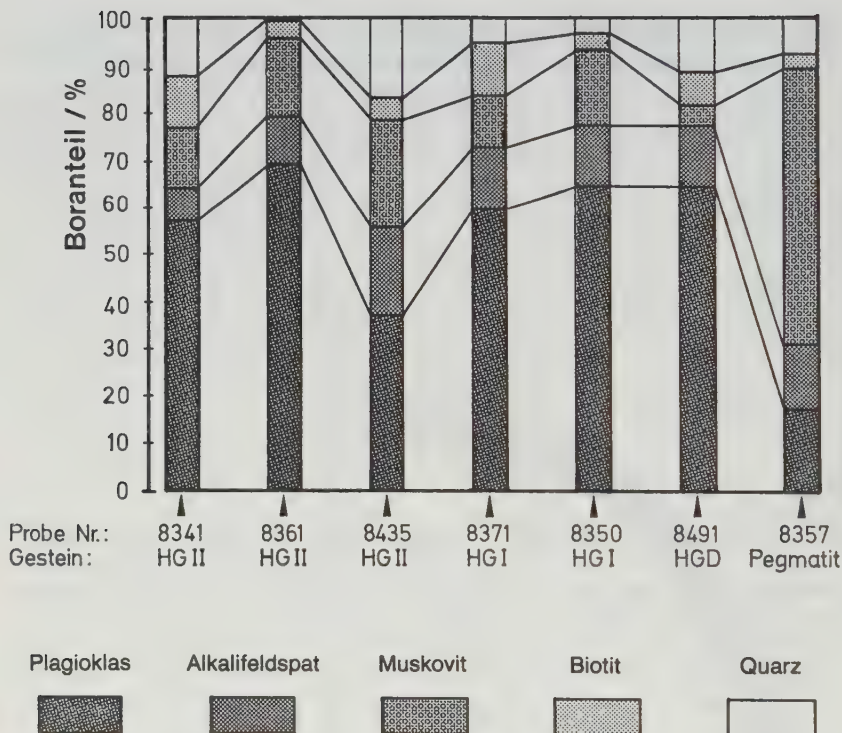


Abb. 5.10: Prozentuale Anteile der Borgehalte gesteinsbildender Minerale (aus dem modalen Mineralbestand umgerechnet auf Gewichts-%) am Borgehalt des Gesamtgesteins (kummulativ dargestellt).

Der **postmagmatisch veränderte Granit** (Probe 8435) fällt unter den Graniten durch minimale Borkonzentrationen bei Biotit, Muskovit und Plagioklas auf.

Aus den Borgehalten und Modalwerten, umgerechnet auf Gewichtsprozent, lassen sich die anteilmäßigen Bormengen ermitteln, welche auf die einzelnen Mineralphasen entfallen. Zu dieser Berechnung wurden für Quarz und Feldspäte Mittelwerte der Modalanalysen aus **Tabelle 4.1** verwendet. Die modalen Biotit- und Muskovitgehalte wurden für jede Probe mit dem Pointcounter bestimmt. Die Anzahl der gezählten Punkte war 3000–6000, je nach Korngröße. Das Ergebnis ist in **Abb. 5.10** dargestellt. Als Hauptborträger in den Hauzenberger Graniten stellt sich der Plagioklas mit einem Boranteil von ca. 60–70 % heraus. Eine Ausnahme bildet der Plagioklas eines geröteten, postmagmatisch überprägten Granites, der lediglich 35 % des gesamten Bors enthält.

5.6 Borkonzentration in Gesteinen des Bayerischen Waldes außerhalb des Hauzenberger Massivs

Magmatite des Passauer Waldes

Untersucht wurde Bor in einem Granit (Saldenburger Granit Normalfazies) und zwei Dioriten aus dem Saldenburger Massiv sowie in einem hellen Ganggranit von Grögöd (ca. 6 km SE Hauzenberg). Die Borgehalte dieser magmatischen Gesteine aus dem Umkreis des Hauzenberger Massivs liegen in der selben Größenordnung wie die der Hauzenberger Intrusivgesteine (Tab. 5.16).

Am niedrigsten ist die Borkonzentration des magmatisch gering differenzierten Ganggranites von Grögöd (Differentiationsindex = 87,4) mit 1,6 ppm Bor, während die Probe des höher differenzierten Saldenburger Granites (Differentiationsindex = 93,3) mit 10,9 ppm B relativ borreich ist. Zwischen 6 und 7 ppm Bor enthalten die untersuchten Fürstensteiner Diorite, was eine Zunahme des Borgehaltes im Verlauf der magmatischen Differentiation andeutet, wie bereits bei den Hauzenberger Magmatiten beobachtet wurde.

Tab. 5.16: Borgehalte von Magmatiten außerhalb des Hauzenberger Massivs.

Punkt in Abb. 4.12	Probe	Gestein	Bor (ppm)
27	8846	Biotit-Flecken-Granodiorit	6,2
27	8847	Quarz-Glimmer-Diorit	6,6
28	PT 386	Ganggranit	1,6
30	W 204	Saldenburger Granit, Normalfazies	10,9

Gesteine des Gabbroamphibolitkomplexes von Neukirchen

Die Boranalysen von 4 Proben aus dem Gabbro- und Gabbroamphibolitvorkommen bei Neukirchen b. hl. Blut (ca. 70 km NW des Hauzenberger Massivs) brachten folgende Ergebnisse (Tab. 5.17):

Einen niedrigen, für Gabbros typischen Borgehalt weist der untersuchte Olivingabbro (0,9 ppm B; Probe 8838) auf. Zum Vergleich: HARDER (1959b) gibt als Durchschnittswert für 11 Gabbros aus Deutschland 6 ppm Bor an. BARSUKOV et al. (1957) veröffentlichten Bor-Durchschnittsgehalte von Gabbros aus Arbeiten von VINOGRADOV (3 ppm B), SAHAMA (9 ppm B), MELNITSKY (0,3 ppm B) und SARINOVA (3 ppm B). Norwegische Gabbros enthalten nach LANDMARK (1944) 0,3–0,7 ppm Bor.

Im Verhältnis dazu sind die Borgehalte des Gabbroamphibolites deutlich höher (Probe 8835: 14,9 ppm; Probe 8836: 6,5 ppm). Prinzipiell wäre es möglich, daß unterschiedliche Borgehalte von Gabbroamphibolit und Olivingabbro auf primären Konzentrationsunterschieden im Magma beruhen. Geht man davon aus, daß beide Gesteinstypen ursprünglich aus demselben Magma hervorgegangen sind, der Gabbroamphibolit jedoch stärker von der moldanubischen Metamorphose überprägt wurde als der Gabbro (FISCHER 1930), muß die hohe Borkonzentration der Gabbroamphibolitproben auf postmagmatische Anreicherungsprozesse zurückgeführt werden.

Innerhalb des Gabbromassivs treten einige Gneisschollen auf, die von FISCHER (1930) als hochgepreßte Teile der ehemaligen Unterlage der Gabbros interpretiert werden. Der Borgehalt dieses Gneises (Disthengneis vom Steinbruch Hahnenberg) ist im Verhältnis zu den Gneisen aus der Umgebung des Gabbroamphibolitmassivs niedrig (Tab. 5.19; vgl. auch Tab. 5.19), möglicherweise bedingt durch Kontaktreaktionen mit der gabbroiden Schmelze.

Tab. 5.17: *Borgehalte von Gesteinen aus dem Gabbroamphibolitmassiv von Neukirchen a.hl. Blut.*

Punkt in Abb. 4.11	Probe	Gestein / Lokalität	Bor (ppm)
4	8838	Olivingabbro / Zwerchlüß	0,9
2	8836	Gabbroamphibolit / Blätterberg	6,5
6	8835	Gabbroamphibolit / Kohlriegel	14,9
3	8837	Disthengneis / Hahnenberg	4,5

Metamorphite südlich der Pfalzzone

In 16 Proben von hochmetamorphen Gesteinen aus dem weiteren Umkreis des Hauzenberger Massivs wurde Bor bestimmt (Tab. 5.18). Die ermittelten Gehalte liegen zwischen 1,0–9,2 ppm, also in dem selben Bereich wie die der Hauzenberger Granite. Eine Ausnahme mit erhöhtem Borgehalt bildet eine Meta-Ultrabasit – Probe von der Löwmühle bei Passau (18,2 ppm B).

Da die olivinführenden Gesteine dieses Vorkommens serpentiniert sind, liegt die Vermutung nahe, daß, gekoppelt an die Serpentinisierung dieses Gesteins, postmagmatisch Bor zugeführt wurde. Boranreicherungen in serpentinierten ultrabasischen Gesteinen wurden bereits bei anderen Vorkommen, z.B. ozeanischen Bruchzonen, beobachtet (BARSUKOV & KURILCHIKOVA 1957; THOMPSON & MELSON 1970; BONATTI et al. 1984; SEYFRIED et al. 1984). Hierbei wird offenbar Bor aus heißen, wässrigen Lösungen in die neugebildeten Serpentinminerale (Orthochrysotil, Lizardit, Klinochrysotil) eingebaut.

Den niedrigsten Borgehalt weist ein Metabasit aus der Nähe von Tittling (Steinbruch Galgenreiter) mit 1,0 ppm Bor auf.

Aus dem Steinbruch Hintertausch bei Deggendorf wurden Borgehalte von 8 Perlgneisproben eines Horizontalprofiles ermittelt (Abb. 5.13). Die Werte schwanken zwischen 1,8–8,0 ppm Bor, der Mittelwert beträgt 5,4 ppm Bor. Die relative Standardabweichung liegt bei 35 %, ähnlich wie bei den Proben aus dem Steinbruch Albrecht (Hauzenberger Granodiorit – Typ Lindberg, Kap. 5.2).

Tab. 5.18: Borgehalte von Metamorphiten südlich der Pfahlzone.

Punkt in Abb. 4.12	Probe	Gestein / Lokalität	Bor (ppm)
24	9656- 9663	Perlgneis / Stbr. Hintertausch	$\bar{x} = 5,4$
25	8064	Perlgneis / Stbr. Simmetsreuth	4,6
21	M 25	Perlgneis / Stbr. Ruselabsatz	9,2
20	W 51	Diatexit m. Alkalifeldspat- großkristallen	2,0
23	S 308	Diatexit / Ochsenberg	3,2
22	8844	grobk. Palit / Saunstein	5,2
26	8175	biotitreicher Metabasit / Stbr. Galgenreiter	1,0
29	7902	Meta-Ultrabasit / Löwmühle	18,2

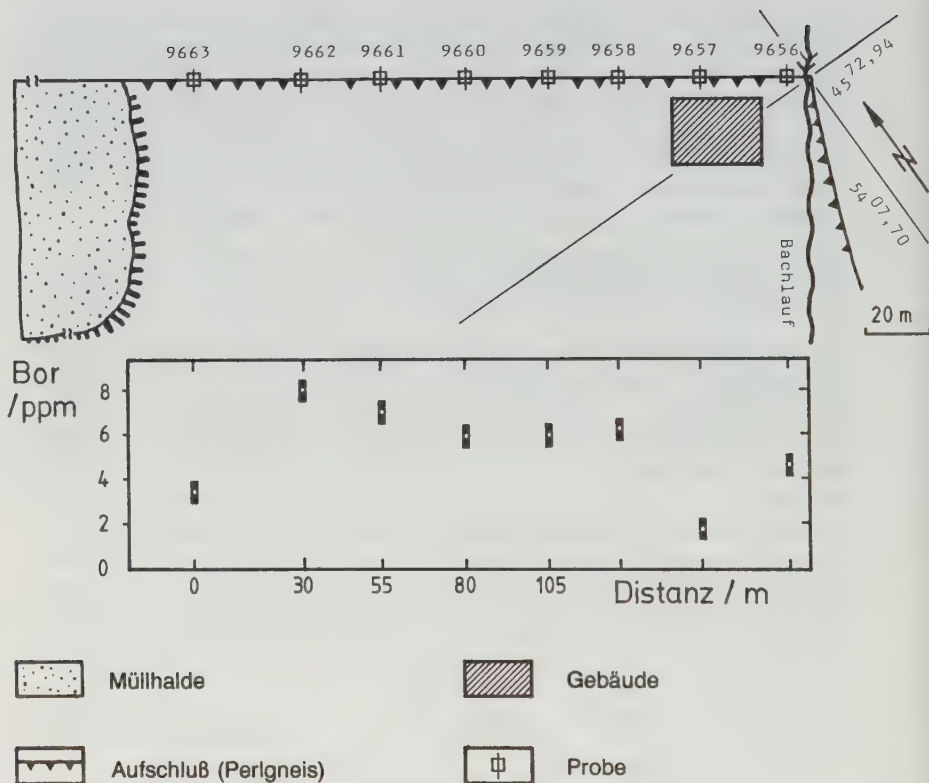


Abb. 5.13: Geochemisches Profil im Steinbruch Hintertausch (Blatt Deggendorf) durch Perlgneis.

oben: Profilskizze mit Lage der Probenpunkte

unten: Borgehalte der darüber eingezeichneten Proben mit Fehlerbalken

Glimmerschiefer und Gneise nördlich der Pflanzzone / prograde Metamorphose

Die Borgehalte von 25 Gesteinsproben aus der prograden Metamorphoseabfolge im Gebiet Bodenmais-Lam betragen zwischen 2,2 – 71,1 ppm (Tab. 5.19). Wie das Konzentrations-Isolinienbild (Abb. 5.14) zeigt, nehmen die Borkonzentrationen von S nach N zu. Je stärker die Gesteine metamorphosiert sind, desto geringer ist ihr Borgehalt. Welche Erklärungsmöglichkeit gibt es für diese Beobachtung?

1. Der Zusammenhang zwischen Metamorphosegrad und Borkonzentration

kann ursächlicher Art sein; d.h., bei zunehmend höheren Temperaturen wird mehr Bor aus den Mineralen freigesetzt und wandert mit einer mobilen Phase aus dem Gestein ab.

2. Andererseits kann aber bereits vor der Metamorphose in den Peliten und Psammiten ein Nord-Süd-Gefälle der Borgehalte vorhanden gewesen sein, entweder als Folge unterschiedlicher chemischer bzw. petrographischer Zusammensetzung des sedimentierten Materials oder aufgrund abnehmender Salinität des Sedimentationsraumes von N nach S.

Ausgehend von diesen theoretischen Möglichkeiten gilt es festzustellen, ob ein Zusammenhang zwischen Borgehalt und chemischer Zusammensetzung dieser Gesteine existiert. Neben eigenen Boranalysen stehen Analysen von 10 Haupt- und 21 Spurenelementen der gleichen Proben zur Verfügung (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P, Rb, Cs, Sr, Ba, Sc, Cr, Y, Zr, Hf, Th, U, Nb, Ta, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu; Quelle: WÜNSCH 1986). Die Berechnungen der linearen Korrelationen ergeben, daß kein signifikanter Zusammenhang zwischen Borkonzentrationen und Konzentrationen der anderen Elemente existiert.

Als nächstes ist der Frage nachzugehen, ob die Ausgangssedimente der borreicheren Proben aus dem nördlichen Teil des untersuchten Gebietes höhere Gehalte an Borträgermineralen besaßen. Außer Turmalin, der gegenüber Verwitterung und Metamorphose extrem resistent ist, können Tonminerale als "Bor-Sammler" eine Rolle spielen, wie bereits im Abschnitt über Bor in Verwitterungsprodukten erwähnt wurde. Wie hoch aber war der Tonanteil dieser Metasedimente ursprünglich, vor der Metamorphose? Tonminerale entstehen durch chemische Verwitterung. Sie stellen ein Residuum von schwer in Lösung gehenden Elementen dar. Je stärker ein Gestein zu Tonmineralen verwittert, desto größer wird in der Verwitterungszone das Verhältnis von Aluminium zu Kalzium, Natrium und Kalium, welche zum großen Teil in wässriger Lösung abtransportiert werden (NESBITT et al. 1980; NESBITT & YOUNG 1982). Nach NESBITT & YOUNG (1982) läßt sich der Verwitterungsgrad (und entsprechend der Tonmineralgehalt) von Gesteinen bzw. Gesteinsschutt mit folgender Formel abschätzen:

$$\text{CIA ("chemical index of alteration")} = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}^{\text{X}} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})} \cdot 100;$$

$$[\text{Gehalte in Mol-\%, } \text{CaO}^{\text{X}} = \text{CaO} - \text{CaO}_{\text{Apatit}} - \text{CaO}_{\text{Karbonat}}].$$

Diese Abschätzung liefert sicher keine präzisen quantitativen Daten. Da es aber keinen besseren Weg gibt, Informationen über den ursprünglichen Tonmineralgehalt von Meta-Sedimenten zu erhalten, wurden die CIA-Werte für die Proben der hier untersuchten prograden Metamorphoseabfolge nach der Formel von NESBITT & YOUNG (1982) berechnet. Es kann kein

gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen Borgehalten und CIA-Werten festgestellt werden (siehe Tab. 5.19). Deshalb erscheint es am wahrscheinlichsten, daß die Borgehalte der analysierten Metapelite und Metapsammite im wesentlichen vom Metamorphosegrad abhängig sind.

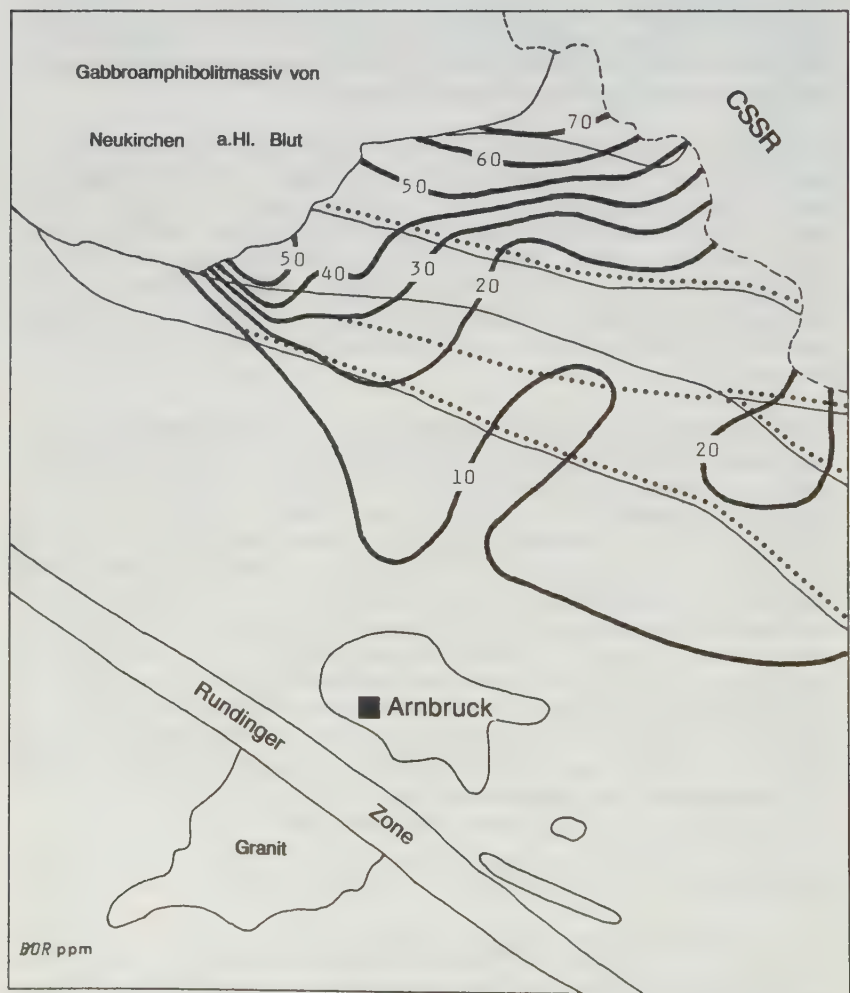


Abb. 5.14: Isolinienkarte der Borverteilung in der prograden Metamorphoseabfolge bei Bodemmais-Lam. Zur Berechnungsmethode siehe Kapitel 5.2. Gepunktete Linien: Isograden nach SCHREYER & BLÜMEL (1974), siehe Kapitel 4.4 und Abb. 4.11.

Tab. 5.19: *Borgehalte von Glimmerschiefern und Gneisen nördlich der Pfahlzone. CIA = Chemical Index of Alteration nach NESBITT & YOUNG, vgl. Text.*

Punkt in Abb. 4.11	Probe	Gestein / Lokalität	Bor (ppm)	CIA
5	8839	phyllit. Glimmerschiefer / Angl-Mühle	70,7	72
5	21508	phyllit. Glimmerschiefer / Helmhöfe	19,3	71
5	21509	phyllit. Glimmerschiefer / Helmhöfe	71,1	71
9	21510	Granat-Glimmerschiefer / Absetz	16,2	81
9	21511	Granat-Glimmerschiefer / Absetz	24,4	79
8	21512	Andalusit-Granat-Glimmerschiefer / Straße Mais-Höllhöhe	55,3	78
8	21513	Andalusit-Granat-Glimmerschiefer / Straße Mais-Höllhöhe	35,5	67
10	21516	Andalusit-Granat-Glimmerschiefer / Steinbruch Lambach	15,3	77
7	8841	Andalusit-Granat-Glimmerschiefer / Höllhöhe	53,8	76
11	21517	Andalusit-Granat-Glimmerschiefer / Straßenaufschluß Schmelz	13,3	80
13	21518	Biotitgneis / Straße Lohberg- Altloherghütte	24,2	74
13	21519	Biotitgneis / Straße Lohberg- Altloherghütte	17,5	78
15	21520	Biotit-Sillimanit-Cordierit-Gneis / Brennes	6,6	64
15	21521	Biotit-Sillimanit-Cordierit-Gneis / Brennes	4,0	62
1	8168	metatektischer Biotit-Plagioklas- Gneis / Sagberg	13,2	
12	8171	cordieritführender Metatexit / Simpering	14,5	
12	21514	metatektischer Gneis / Simpering	8,3	64
14	9001	Cordieritgneis / Steinbruch Eck	8,2	82
16	21525	metatektischer Gneis / Scharebene	3,9	66
19	21526	metatektischer Gneis / Bodenmais	2,2	78
17	21052	metatektischer Gneis / Brücke über Schwarzen Regen	13,3	76
18	21527	metatektischer Gneis / Brücke über Schwarzen Regen	24,2	72
31	8519	Cordierit-Sillimanit-Gneis / Steinbruch Vierhäuser	23,6	
32	8508	Cordierit-Gneis / Reschwassertal	9,0	
33	8518	metatekt. Cordierit-Gneis / kl. Kanzel	6,3	

HARDER (1959a), der Bor in der Kontaktaureole des Brocken-Granits untersuchte, kam zu einem analogen Ergebnis. Durch Wärmeeinwirkung verflüchtigt sich in Tonschiefern gebundenes Bor und setzt sich in schwächer metamorphen Zonen des äußeren Kontakthofes ab. Keine Auswirkung des Metamorphosegrades auf Borgehalte epi- bis katazonaler Metapelite und Metapsammite der Saualpe (Kärnten) fanden hingegen ERNST & LODEMANN (1965). Das von den Autoren verwendete Analysenverfahren (vgl. Kap. 2) ist jedoch ungenau, so daß das Resultat dieser Arbeit nicht überbewertet werden darf.

6 Zusammenfassung

Entwicklung eines Spurenanalytischen Verfahrens für Bor

Die quantitative Analyse von Bor-Spuren in der analytischen Geochemie ist äußerst problematisch. Bisher publizierte Analysenverfahren für Bor wurden kritisch gesichtet und auf ihre Anwendbarkeit zur Spurenanalyse in geologischem Probenmaterial überprüft. Kaum brauchbar sind die in der Literatur beschriebenen Methoden, wenn Bor in Gesteinen und Mineralen bei Konzentrationen von ca. 1–10 ppm bestimmt werden soll. Genau in diesem Bereich bewegen sich aber die Borgehalte der meisten Gesteine und Nichtbormineralen. Ferner wurde nachgewiesen, daß das von einigen Autoren beschriebene Nachweisreagens Azomethin H wegen der Lichtempfindlichkeit seines Borkomplexes zur spektralphotometrischen Borbestimmung völlig ungeeignet ist.

Die Schwierigkeit der Boranalyse hat zur Folge, daß unser Wissen über das geochemische Verhalten von Bor seit den ersten Arbeiten von GOLDSCHMIDT & PETERS (1932) kaum erweitert wurde. Deshalb stand bei der vorliegenden Arbeit die Entwicklung eines brauchbaren Verfahrens zur quantitativen Bestimmung von Bor in geologischem Probenmaterial im Vordergrund. Es wurde eine Analysenmethode ausgearbeitet, mit der Bor-Spuren in Gesteins- und Mineralproben im ppm-Bereich zuverlässig quantitativ bestimmt werden können. Dazu wird das Probenmaterial in einer Na_2CO_3 -Schmelze aufgeschlossen. Der Schmelzkuchen wird anschließend mit HCl ausgelaugt und Bor in einen 2-Ethyl-1,3-Hexandiol-Komplex überführt. Nach einem "stripping"-Schritt mit NaOH erfolgt die quantitative Messung als Bor-Carminsäure-Komplex spektralphotometrisch. Eine Überprüfung an 14 internationalen Referenzproben mit Borkonzentrationen zwischen 1–150 ppm ergab zufriedenstellende Meßergebnisse. Mit Hilfe dieser neuen Analysenmethode wurde im folgenden Teil der Arbeit Bor in magmatischen und metamorphen Gesteinen des nordostbayerischen Kristallins sowie in Böden und gesteinsbildenden Mineralen bestimmt.

Bor in magmatischen Gesteinen des Bayerischen Waldes

Zum ersten Mal wurden Konzentrationen und Verteilung von Bor in einem magmatischen Intrusivkomplex präzise und systematisch bestimmt. Als Schwerpunkt für die Probennahme wurde der Intrusivkomplex von Hauzenberg-Waldkirchen gewählt. Die Gesteine dieses Plutons besitzen grano-dioritische bis monzogranitische Zusammensetzung. Nach tektonogenetischen Kriterien von PITCHER (1982, 1983) handelt es sich um S-Typ-Granite, also um Gesteine, die durch Aufschmelzung von kontinentalem Krustenmaterial

entstanden sind.

Die Borgehalte der Hauzenberger Intrusivgesteine liegen zwischen 1–12 ppm Bor (Mittelwert = 5,3 ppm Bor). Von frühen zu späteren Intrusionsphasen, bei denen Hauzenberger Granodiorit (Typ Lindberg), Hauzenberger Granodiorit (Normalfazies) und Hauzenberger Granite entstanden sind, nimmt der mittlere Borgehalt zu. Während der letzten magmatischen "Schübe" und zugleich der höchsten Differentiationsstadien (Hauzenberger Granit I, Hauzenberger Mischgranit I+II, Hauzenberger Granit II) änderte sich die durchschnittliche Borkonzentration nicht mehr.

Von allen untersuchten Elementkonzentrationen (= Hauptelemente, Rb, Sr, Ba, Zr, F) ist nur Natrium signifikant linear mit Bor korreliert. Betrachtet man jedoch nicht die einzelnen Analysenwerte, sondern die Mittelwerte der Analysen verschiedener Intrusivgesteinstypen, ergibt sich ein signifikanter linearer Zusammenhang zwischen Bor und SiO_2 , TiO_2 , K_2O , $\Sigma\text{Fe}_2\text{O}_3$, CaO , MgO , MnO , Rb, Ba, Zr, Sr und dem Differentiationsindex nach THORNTON & TUTTLE (1960). Mit Fluor ist Bor nicht korreliert.

Die regionale Verteilung des Bors ist weder gleichmäßig noch zufällig. Proben mit gleichen Bor-Konzentrationsniveaus liegen in zusammenhängenden, und klar begrenzten Arealen, wobei überdurchschnittlich hohe Gehalte im westlichen Randbereich sowie in der südlichen Massivhälfte auftreten. Unterdurchschnittliche Gehalte herrschen im äußersten Süden sowie im Osten des Massivs vor.

Im Schwankungsbereich der Borgehalte Hauzenberger Intrusivgesteine liegen die gemessenen Borkonzentrationen von Graniten und Gneisen aus umliegenden Gebieten des Passauer Waldes.

Bor in gesteinsbildenden Mineralen von Graniten und Granodioriten aus dem Hauzenberger Massiv

Die analysierten Granite und Granodiorite sind Bormineral-frei. Minerale mit den höchsten Borgehalten sind Plagioklas (2,9–20,2 ppm Bor, Mittelwert 12,8 ppm Bor) und Glimmer (1,8–56,6 ppm Bor, Mittelwert 20,9 ppm Bor). Sie zeigen eine Boranreicherung gegenüber dem Gesamtgestein um einen Faktor 2–4. Muskovite enthalten stets mehr Bor als koexistierende Biotite. Quarz (0,2–6,2 ppm Bor), Alkalifeldspat (1,4–11,1 ppm Bor) und Apatit (< 1 ppm Bor) besitzen hingegen niedrigere Borkonzentrationen als das Gesamtgestein. Bei diesen Mineralen liegen die Verhältnisse von Bor im Mineral zu Bor im Gesamtgestein im Bereich $< 0,1$ – $0,6$.

Haupt-Borträger in den Hauzenberger Graniten ist Plagioklas. Er enthält

durchschnittlich etwa die Hälfte des im Gestein vorhandenen Bors. Im Plagioklas ist ein wesentlicher Teil des Bors an Serizit gebunden. Dies läßt darauf schließen, daß Bereiche hoher Borkonzentrationen mit Zonen relativ starker postmagmatischer Durchgasung koinzidieren. Wahrscheinlich waren diese Gebiete am raschesten erkaltet.

Anders sind die Verhältnisse bei einer Pegmatitprobe. Hier enthält Muskovit ca. 60 % des gesamten Bors.

Ein Teil des in Graniten enthaltenen Bors kann in wasserlöslicher Form vorliegen, vermutlich in Flüssigkeitseinschlüssen der Minerale oder auf Intergranularen (bei einer Probe wurden ca. 15 % wasserlösliches Bor gefunden).

Bor in Verwitterungsprodukten Hauzenberger Intrusivgesteine

Verwitterungsproben der Hauzenberger Granite besitzen zwischen 1,4–11,3 ppm Bor, der Mittelwert beträgt 6,4 ppm Bor. Zum Vergleich: die entsprechenden Frischgesteine enthalten im Mittel 5,5 ppm Bor. In den tonmineralarmen Bodenzonen unmittelbar über dem C-Horizont (Tonanteil < 1 %) sind die Borgehalte auf ähnlichem Niveau wie in den Ausgangsgesteinen, während tonreichere Bodenpartien (Tonanteil 3 % – 19 %) deutlich mehr Bor als die Ausgangsgesteine enthalten.

Bei der Granitverwitterung wird Bor nur unwesentlich in gelöster Form abgeführt, es wird vielmehr an tonreiche Verwitterungsprodukte gebunden und so im Boden fixiert.

Zwischen Bodenazidität (im Bereich von pH 4,2 – 6,9) und Borgehalten ist kein Zusammenhang feststellbar.

Bor in metamorphen Gesteinen des Bayerischen Waldes

An Proben aus einer prograden Metamorphoseabfolge konnte ein negativer Zusammenhang zwischen Metamorphosetemperatur und Borgehalten gezeigt werden. Die höchsten Borkonzentrationen enthalten Glimmerschiefer und phyllitische Glimmerschiefer (zwischen 13–71 ppm Bor, Mittelwert 37,5 ppm Bor). Bei Gneisen, die an die Glimmerschiefer im Süden anschließen, sinken die Borgehalte auf 2–24 ppm ab (Mittelwert 10,3 ppm Bor). Cordierit-Gneise, Cordierit-Sillimanit-Gneise und metatektische Gneise zwischen Rundinger Zone und Pfahl besitzen demgegenüber leicht ansteigende Gehalte zwischen 6–24 ppm Bor (Mittelwert 15,3 ppm Bor). In Metamorphiten aus dem Gebiet südlich der Pfahlzone wurden die niedrigsten Borgehalte

gemessen. Perlgneise, Diatexite, sowie eine Palit- und Metabasitprobe enthalten 1–9 ppm Bor (Mittelwert 4,4 ppm Bor). Erhöhten Borgehalt besitzt ein serpentinisierter Meta-Ultrabasis. Diese Erhöhung wird durch Borzufuhr während der Serpentinisierung erklärt.

7 Folgerungen

Die Borverteilung in einem granitisch – granodioritischen Intrusivkomplex des Moldanubikums wird im wesentlichen von folgenden Faktoren beeinflusst:

1. Borkonzentration in der Schmelze: Diese nimmt während der magmatischen Differentiation zu;
2. Mengenverhältnisse aus der Schmelze kristallisierender Minerale: Der Boreinbau in das Kristallgitter nimmt von Glimmer über Feldspäte zu Quarz ab;
3. Abtrennungsprozesse flüchtiger Bestandteile aus der Schmelze wie Destillation und Extraktion: Beide verringern im allgemeinen die Borkonzentration im Magma, können sie aber in erstarrten Bereichen des Intrusivkörpers bzw. im Nebengestein erhöhen;
4. postmagmatische Bor – Abscheidung zusammen mit sekundären Mineralphasen (Serizit) oder Einbau in postmagmatische Umwandlungsprodukte (Hellglimmer aus Biotit): die Borkonzentration wird dadurch erhöht.

Bor wurde als volatiles Element im Hauzenberger Massiv innerhalb der einzelnen Intrusionsphasen umverteilt. Seine gemessene areale Verteilung spiegelt demnach nicht die ursprüngliche, aus der Schmelzendifferentiation resultierende Borkonzentration im Magma wider, sondern wurde durch Transportprozesse (wie Volumendiffusion im Magma, Konvektion, magmatisches Sieden, Extraktion aus dem Magma an Membranen) verändert. Welche Vorgänge dominant waren, ist noch ungeklärt.

Mit steigenden Metamorphosetemperaturen nimmt der Borgehalt von Gesteinen ab. Er beträgt bei Gneisen und Metatexiten etwa 1 – 10 ppm Bor. Der Einfluß des Metamorphosedruckes ist noch nicht untersucht. Granite, die durch Anatexis aus Erdkrustenmaterial entstanden sind (S – Typ – Granite), liegen mit ihren Borgehalten ebenfalls in diesem Bereich. Eine Ausnahme können Granite bilden, welche in borreiche Gesteine intrudierten und von daher eine Bor – Anreicherung erfuhren (z.B. Thüringer – Wald – Granite, WASKOWIAK 1969).

- S. ABBEY, A.H. GILLIESON, G. PERRAULT. *National Mineral Research Program, MRP/MSL 75–132* (1975). SY–2, SY–3 and MRG–1: A Report on the Collaborative Analysis of Three Canadian Rock Samples for Use as Certified Reference Materials.
- T.D. ADAMS, I.R. HAYNES, C.L. WALKER. *Sedimentology* 4, 189 (1965). Boron in Holocene Illites of the Dovey Estuary, Wales, and its Relationship to the Paleosalinity in Cyclotherms.
- E.J. AGAZZI. *Analytical Chemistry* 39, 233–235 (1967). Extraction–Flame Photometric Determination of Boron.
- H. AKIMA. *ACM Trans.Math. Software* 2, 160–164 (1978). A Method of Bivariate Interpolation and Smooth Surface Fitting For Irregularly Distributed Data Points.
- ANALYTISK SPORELEMENT KOMITE NORDEN. *Reported Concentration Values for Minor and Trace Elements: ASK–1, ASK–2 and ASK–3*. Analytisk Sporelement Komite Norden (1975).
- J. AZNAREZ, J.M. MIR. *Analyst* 109, 183–184 (1984). Spectrophotometric Determination of Boron with Curcumin after Extraction with 2–Methylpentane–2,4–diol–Chloroform.
- J. AZNAREZ, J.M. MIR. *Analyst* 110, 61–64 (1985). Spectrophotometric Determination of Boron.
- J.C. BAILEY. *Chemical Geology* 19, 1–42 (1977). Fluorine in Granitic Rocks and Melts: A Review.
- H. BANK. *Z.Dtsch.Ges.f. Edelsteinkunde* 61, 50–53 (1967). Hellbrauner klar durchsichtiger Alkalifeldspat von Volkesfeld – Eifel.
- V.L. BARSUKOV, G.E. KURILCHIKOVA. *Geochemistry* 1957, 5, 456–459 (1957). The Boron Content of Serpentinities.
- V.L. BARSUKOV. *Geochemistry* 1958, 7, 827–834 (1958). Boron Isomorphism in Silicates.
- U. BATHIS. *Unveröffentl. Diplom–Arbeit, Universität München* (1985). Geologisch–Petrographische und geochemische Untersuchungen der Intrusiva und deren Ganggefölschaft auf Blatt Hauzenberg, vorderer Bayerischer Wald.
- M. BAUCCELLS, G.LACORT, M. ROURA, G. RAURET. *Applied Spectroscopy* 38, 572–574 (1984). Determination of Boron in Silicate Geological Material by an Emission Spectrographic Method.
- D. BERTELMANN, E. FÖRTSCH, H. WONDRAUSCHEK. *Neues Jahrbuch Miner.Abh.* 152, 123–141 (1985). Zum Tempverhalten von Sanidinen: Die Ausnahmerolle der Eifelsanidin–Megakristalle.
- G. BINDER. *Dissertation, Universität München* (1986). Die Diatochie von Fluor, Chlor und Hydroxyl in Apatiten aus magmatischen und metamorphen Gesteinen.
- P. BLÜMEL. *N.Jb.Mineral.Abh.* 118, 74–96 (1972). Die Analyse von Kristallisation und Deformation einer metamorphen Zonenfolge im Moldanubikum von Lam–

Bodenmais, E – Bayern.

- D.F. BOLTZ, J.A. HOWELL. *Chemical Analysis, Vol. 8: Colorimetric Determination of Nonmetals*, Wiley – Intersci. – Publ., New York (1978).
- E. BONATTI, J.R. LAWRENCE, N. MORANDI. *Earth Planet.Sci.Lett.* **70**, 88 – 94 (1984). Serpentinisation of Oceanic Peridotites: Temperature Dependence of Mineralogy and Boron Content.
- H.BRÄUER. *Freiberger Forschungshefte C259*, 83 – 138 (1970). Spurenelementgehalte in granitischen Gesteinen des Thüringer Waldes und des Erzgebirges.
- O. BROCKAMP. *Geochim.Cosmochim. Acta* **37**, 1339 – 1359 (1973). Borfixierung in authigenen und detritischen Tonen.
- R. BUGRY, D.M. SHAW. *Nature* **201**, 1314 – 1316 (1964). Unreliable Boron Analysis in Paleosalinity Studies.
- H. BURGER, W. SKALA. *Geol.Rdsch.* **67**, 823 – 839 (1978). Die Untersuchung ortsabhängiger Variablen: Modelle, Methoden und Probleme.
- C.W. BURNHAM, H. NEKVASIL. *American Mineralogist* **71**, 239 – 263 (1986). Equilibrium Properties of Granite Pegmatite Magmas.
- R.C. CALCINS, V.A. STENGER. *Anal.Chem.* **28**, 399 – 402 (1956). Photometric Determination of Boron in Titanium and its Alloys.
- D.L. CALICOAT, J.D. WOLSZON. *Anal.Chem.* **31**, 1434 – 1437 (1959). Carminic Acid Procedure for Determination of Boron.
- A.G.W. CAMERON, S.A. COLGATE, L. GROSSMAN. *Nature* **243**, 204 – 207 (1973) Cosmic Abundance of Boron.
- R. CAPELLE. *Anal.Chim. Acta* **24**, 555 – 572 (1961a). Microdosage colorimetrique du bore en milieu aqueux, au moyen de reactifs a groupement azoique ou imine derives des acides H et K.
- – – – – *Anal.Chim. Acta* **25**, 59 – 68 (1961b). Microdosage colorimetrique du bore dans les aciers par l'emploi des reactifs a l'azomethine H.
- B. CARTWRIGHT, B.A. ZARCINAS, A.H. MAYFIELD. *Aust.J.Soil Res.* **22**, 261 – 272 (1984). Toxic Concentrations of Boron in a Red – brown Earth at Gladstone, South Australia.
- B.W. CHAPPELL, A.J.R. WHITE. *Pacific Geology* **8**, 173 – 174 (1974). Two Contrasting Granite Types.
- B. CHAROY. Tourmalinization in Cornwall, England. In: *Mineralization Associated with Acid Magmatism* (Editor A.M. EVANS), J. Wiley & Sons, London (1982).
- C.L. CHRIST. *Norsk.Geol.Tidsskr.* **45**, 423 – 428 (1965). Substitution of Boron in Silicate Crystals.
- O.H.J. CHRISTIE. *Talanta* **22**, 1048 – 1050 (1975). Three Trace – element Geological Materials Certified as a Result of a Co – operative Investigation.

- P. CHRISTINAS. *Unveröffentl. Diplom-Arbeit, Universität München* (1979). Petrographie und Rb/Sr-Alter des Granodiorit-Porphyrites von Waldkirchen, Passauer Wald.
- P. CHRISTINAS, H. KÖHLER, D. MÜLLER-SOHNUS. *Rb-Sr-Altersbestimmungen am Hauzenberger Massiv, NE-Bayern* (Veröffentlichung in Vorbereitung).
- H. CLOOS. *Geologische Rundschau* 14, 12-20 (1923). Die Batholithen des Bayrischen Waldes und der Pfahl.
- P.J. COOK. *Nature* 268, 426-427 (1977). Loss of Boron During Weathering and Possible Implication for the Determination of Paleosalinity.
- E.L. COUCH. *Am.Assoc.Petrol.Geol., Bull.* 55, 1829 (1971). Calculation of Paleosalinities from Boron and Clay Mineral Data.
- D.C. CURTIS. *Geochim.Cosmochim. Acta* 28, 1125-1137 (1964). Studies on the Use of Boron as a Paleoenvironmental Indicator.
- L.S. DALE. *Appl.Spectrosc.* 33, 404 (1979). The Emission Spectrographic Determination of Boron in Silicate Materials.
- W.A. DEER, R.A. HOWIE, J. ZUSSMAN. *Rock Forming Minerals, Vol. 1. Ortho- and Ring Silicates*. Longman, London (1962).
- V.K. DIN. *Anal.Chim. Acta* 159, 387-391 (1984). The Preparation of Iron-free Solutions from Geological Materials for the Determination of Boron (and other Elements) by Inductively-coupled Plasma Emission Spectrometry.
- U. DOLLINGER. *Unveröffentl. Diplom-Arbeit, Universität München* (1961). Geologisch-Petrographische Untersuchungen im Südteil des Gradabteilungsblattes Waldkirchen.
- in G. TROLL. *Geol.Bavar.* 58, 145-168 (1967). Das Hauzenberger Granitmassiv und seine Umrahmung.
- E.M. DONALDSON. *Talanta* 28, 825-831 (1981). Spectrophotometric Determination of Boron in Iron and Steel with Curcumin after Separation by 2-Ethyl-1,3-Hexanediol-Chloroform Extraction.
- V.A. DUNAEV. *Geochemistry* 3, 339-344 (1959). Distribution of Boron in some Rocks of the Urals.
- V.D. DUSMATOV, V.V. MOGAROVSKY, Yu.B. KORESHINA. *Geochem.Intern.* 9, 871-875 (1972). Boron Geochemistry in the Granite-syenite Intrusions in the R. Darai Piyez, South Tien Shan.
- D. DYRSSEN, L. UPPSTRÖM, M. ZANGEN. *Anal.Chim. Acta* 46, 55-61 (1969). A Study of the Extraction of Boric Acid with 2,2-Diethylpropanediol-1,3 and 2-Ethylhexanediol-1,3 in Chloroform.
- A.R. EBERLE, L.J. PINTO, M.W. LERNER. *Anal.Chem.* 36, 1282-1285 (1964). Dissolution and Assay of Elemental Boron.
- P. EHRLICH, T. KEIL. *Z.Anal.Chem* 165, 188 (1959). Borsäurebestimmung in Gläsern durch Destillation des Borsäuremethylesters unter Kreislaufführung des Metha-

nols.

- A.M. EL BOUSEILY, A.A. EL SOKKARY. *Chemical Geology* 16, 207–219 (1975). The Relation between Rb, Ba and Sr in Granitic Rocks.
- W. ERNST. *Fortschr.Geol.Rheinl.Westf.* 10, 253 (1963). Diagnose der Salinitätsfazies mit Hilfe des Bors.
- *Geologische Rundschau* 55, 21–29 (1965). Stratigraphisch – fazielle Identifizierung von Sedimenten auf chemisch – geologischem Wege.
- *Geochemical Facies Analysis*. In: *Methods in Geochemistry and Geophysics*, Vol. 11, Elsevier – Verlag, Amsterdam (1970).
- W. ERNST, K. KREJCI – GRAF, H. WERNER. *Geochim.Cosmochim. Acta* 14, 211–222 (1958). Parallelisierung von Leithorizonten im Ruhrkarbon mit Hilfe des Borgehaltes.
- W. ERNST, H. WERNER. *Glückauf* 96, 1064–1070 (1960). Die Bestimmung der Salinitätsfazies mit Hilfe der Bormethode.
- W. ERNST, W. LODEMANN. *N.Jb.Geol.Paläont.Mh.* 11, 641–647 (1965). Die Verteilung des Bors im Kristallin der SE – Saualpe/Ostkärnten.
- C.S. EXLEY, M. STONE, P.A. FLOYD. *Composition and Petrogenesis of the Cornubian Granite Batholith and Postorogenetic Volcanic Rocks in Southwest England*. In: P.I. HANCOCK (Editor), *the Variscan Gold Belt in the British Isles*, Adam Hilger Ltd., Bristol (1983).
- A. FARZANEH. *Dissertation, Universität München* (1979). Analytik, Verteilung und Verhalten des Fluors am Beispiel ausgewählter Gesteine und Minerale aus Ostbayern.
- A. FARZANEH, G. TROLL. *Geochem.J.* 11, 177–181 (1977). Pyrohydrolysis for the Rapid Determination of Small and Large Amounts of Fluorine in Fluorides, Silicate Materials and Rocks Using an Ionselective Electrode.
- A. FARZANEH, G. TROLL, W. NEUBAUER. *Z.Anal.Chem.* 296, 383–385 (1979). Rapid Determination of Boron Traces in Silicate Materials.
- G. FISCHER. *Jahrbuch für Mineralogie, Abt. A* 60, (1930). Die Gabbroamphibolitmasse von Neukirchen a. hl. Bl. und ihr Rahmen. I. Teil u. II. Teil.
- *Exkursionsführer zur Nachexkursion Kristallin des Bayerischen Waldes und der Oberpfalz*, Deutsche Mineralogische Gesellschaft, München (1966).
- G. FISCHER, G. TROLL. *Geol.Bavar.* 68, 7–44 (1973). Bauplan und Gefügeentwicklung metamorpher und magmatischer Gesteine des Bayerischen Waldes.
- D.E. FISHER. *Earth Science Reviews* 11, 291–235 (1975). Geoanalytic Applications of Particle Tracs.
- F.J. FLANAGAN. *Geochim.Cosmochim. Acta* 37, 1189–1200 (1973). 1972 Values for International Geochemical Reference Samples.
- *Geol.Survey Prof.Papers* 840, 192 (1976). Description and Analyses of

Eight New USGS Rock Standards.

- M.E. FLEET. *Anal.Chem.* **39**, 253–255 (1967). Spectrophotometric Method for Determining Trace Amounts of Boron in Rocks and Minerals.
- R.L. FLEISCHER, P.B. PRICE, R.M. WALKER. *Nuclear Tracks in Solids*. University of California Press, Berkeley (1975).
- F. FREUND, H. KATHREIN, H. WENGELER, R. KNOBEL. *Geochim.Cosmochim. Acta* **44**, 1319–1333 (1980). Carbon in Solid Solution in Forsterite – A Key to the Untractable Nature of Reduced Carbon in Terrestrial and Cosmogenetic Rocks.
- M.J. FURST. *Geochim.Cosmochim. Acta* **45**, 1–13 (1981). Boron in Siliceous Materials as a Paleosalinity Indicator.
- M.J. FURST, H.A. LOWENSTAM, D.S. BURNETT. *Geochim.Cosmochim. Acta* **40**, 1381–1386 (1976). Radiographic Study of Boron in Recent Mollusc Shells.
- A. GARATE, C. CADAHIA, C. CARPENA. *Proc. of the International Loss Prevention Symposium* **12**, 273–280 (1980). Estudio comparativo de metodos analiticos en suelos usando Azomethina H como reactivo.
- E.S. GLADNEY, W.E. GOODE. *Geostandards Newsletter* **5**, 31–64 (1981). Elemental Concentrations of Eight New United States Geological Survey Rock Standards: A Review.
- E.S. GLADNEY, D.B. CURTIS, D.R. PERRIN. *Geostandards Newsletter* **8**, 43–46 (1984). Determination of Boron in 35 International Geochemical Reference Materials by Thermal Neutron Capture Prompt Gamma-ray Spectrometry.
- V.M. GOLDSCHMIDT, C. PETERS. *Nachr.Ges.Wiss. Göttingen Mathem.Naturw.Kl.* **1932**, (1932). Zur Geochemie des Bors. Teil 1 und 2.
- V.M. GOLDSCHMIDT. *Geochemistry*, Oxford University Press, Oxford (1958).
- G.W. GOWARD, V.R. WIEDERKEHR. *Anal.Chem.* **35**, 1542–1545 (1962). Sensitivities and other Properties of Reagents for the Spectrophotometric Determination of Boron.
- G. GRAFFMANN, P. KUTZEL, H. NÖSLER, G. NONNENMACHER. *Chemiker-Zeitung* **98**, 499–504 (1974). Spurenbestimmung von Bor in Oberflächengewässern und Trinkwässern. Eine umfassende Untersuchung in der Bundesrepublik Deutschland.
- B. GREGOR. *Geochim.Cosmochim Acta* **29**, 1007–1011 (1965). Boron and Oceanic Evolution.
- E.S. GREW, J.R. HINTHORNE. *Science* **221**, 547–549 (1983). Boron in Sillimanite.
- E.S. GREW, G.R. ROSSMAN. *Mineralogical Magazine* **49**, 132–135 (1985). Coordination of Boron in Sillimanite.
- P. HAHN-WEINHEIMER. *N.Jb.Min.Abh.* **92**, 203–278 (1959). Geochemische Untersuchungen an den ultrabasischen und basischen Gesteinen der Münchberger Gneismasse (Fichtelgebirge).

- R.M. HAMNER, L.A. DE'AETH. *Talanta* 27, 535–536 (1980). Determination of Boron in Silicon-bearing Alloys, Steel, and other Alloys by Pyrohydrolysis and Inductively-coupled Argon-Plasma Spectroscopy.
- H. HARDER. *Nachr.Akad.Wiss. Göttingen II. Math.-Phys.Kl.* 5, 67–122 (1959a). Beitrag zur Geochemie des Bors. Teil I: Bor in Mineralen und magmatischen Gesteinen.
- *Nachr.Akad.Wiss. Göttingen II. Math.Phys.Kl.* 6, 123–183 (1959b). Beitrag zur Geochemie des Bors. Teil II: Bor in Sedimenten.
- *Fortschr.Min.* 37, 82–87 (1959c) Beitrag zur Geochemie des Bors.
- *Nachr.Akad.Wiss. Göttingen II. Math.Phys.Kl.* 1, 1–26 (1961). Beitrag zur Geochemie des Bors. Teil III: Bor in metamorphen Gesteinen und im geochemischen Kreislauf.
- *Fort.Geol.Rheinl.Westf.* 10, 239 (1963). Inwieweit ist Bor ein marines Leitelement?
- *Sed.Geol.* 4, 153 (1970). Boron Content of Sediments as a Tool in Facies Analysis.
- R.C. HARRISS. *Nature* 223, 290–291 (1969). Boron Regulation in the Oceans.
- J.T. HATCHER, L.V. WILCOX. *Anal.Chem.* 22, 567 (1950). Colorimetric Determination of Boron Using Carmine.
- H.R. HAYES, J. METCALFE. *Analyst* 87, 956–969 (1962). The Boron Curcumin Complex in Determination of Trace Amounts of Boron.
- F. HEIDE, A. THIELE. *Chemie der Erde* 19, 329–337 (1958). Zur Geochemie des Bors.
- D. HELING. *Sedimentology* 8, 63 (1967). Die Salinitätsfazies von Keupersedimenten aufgrund von Borgehaltsbestimmungen.
- M.D. HIGGINS. *Geostandards Newsletter* 8, 31–34 (1984). Abundance of Boron in International Standards by Prompt-gamma Neutron Activation Analysis.
- M.D. HIGGINS, D.M. SHAW. *Nature* 308, 172–173 (1984). Boron Cosmochemistry Interpreted from Abundances in Mantle Xenoliths.
- J.R. HINTHORNE, P.H. RIBBE. *American Mineralogist* 59, 1123–1126 (1974). Determination of Boron in Chondrodite by Ion Microprobe Mass Analysis.
- A. HOFER, E. BROSCHE, R. HEIDINGER. *Z.Anal.Chem.* 253, 117–119 (1971). Spektralphotometrische Bestimmung von wasserlöslichem Bor in Komplexdüngern mit Azomethin H nach vorheriger Isolierung durch Extraktion mit 2-Äthyl-1,3-Hexandiol.
- J. HUBER-SCHAUSBERGER, J. JANDA, P. DOLEZEL, E. SCHROLL. *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen* 14, 195–211 (1970). Chemische und spektrochemische Analyse internationaler Referenzgesteinsproben.
- J.D.H. HUGHES, M.A.P. DEWEY, G.W. BRIERS. *Nature* 223, 498–499 (1969).

Boron Autoradiography With the Electron Microscope.

- IUGS Subcomission On the Systematics of Igneous Rocks. *N. Jahrbuch f. Mineralogie Mh.* 1973, 149–164 (1973). Classification and Nomenclature of Plutonic Rocks Recommendations.
- W.M. JOHNSON, J.A. MAXWELL. *Chemical Analysis, Vol. 27: Rock and Mineral Analysis*, Wiley – Intersci. – Publ., New York (1981).
- M.L. KEITH, E.T. DEGENS. *Geochemical Indicators of Marine and Fresh-water Sediments*. In: P.H. ABELSON (Editor), *Researches in Geochemistry*, Wiley – Verlag, New York (1959).
- N.I. KHITAROV. *Problems of Geochemistry*. JPST Press, Jerusalem (1969).
- F. KLUGER, C. KÖBERL. *Anal.Chim. Acta* 175, 127–134 (1985). Determination of Boron at Low Abundance Levels in Geological Materials with a Tetrafluoroborate – selective Electrode.
- O.G. KOCH, G.A. KOCH – DEDIC. *Handbuch der Spurenanalyse*, Springer Verlag, Berlin (1974).
- H. KÖHLER. *Dissertation, Universität München* (1968). Über Zirkone moldanubischer Granite.
- P. KOLBE, S.R. TAYLOR. *Contrib.Mineral.Petrol.* 12, 202–222 (1966). Major and Trace Element Relationship in Granodiorites and Granites from Australia and South Africa.
- Y.A.A. KOSALS, M.P. MAZUROV. *Geochem.Int.* 5, 1024–1034 (1968). Behaviour of the Rare Alkalies, Boron, Fluorine, and Beryllium During the Emplacement of the Bitu – Dzhida Granitic Batholith, Southwest Baykalia.
- F. KRASKA. *Wiss.Zeitschr. Ernst – Moritz – Arndt – Universität Greifswald, Math.Naturw. Reihe* 25, 19–26 (1981). Kritische Bemerkungen zur Bor-methode.
- K. KREJICI – GRAF, K. KLEIN, A. DREHER, G. WENTZEL. *Chemie der Erde* 24, 116 (1965). Versuche zur geochemischen Faziesdiagnostik.
- K. LANDMARK. *Bergens Museums Arbok* 5, 1 (1944). Borinnholdet i bergartstyper fra Vestlandet og Vestjotunheimer.
- P. LANZA, P.L. BULDINI. *Anal.Chim. Acta* 75, 149 (1975). Potentiometric Determination of Boron in Silicon with a Ion – selective Electrode.
- A. LERMAN. *Sedimentology* 6, 267 (1966). Boron in Clays and Estimation of Paleosalinity.
- F.C. LOUGHNAN. *Chemical Weathering of the Silicate Minerals*, Elsevier, New York (1969).
- W. LOEWENSTEIN. *American Mineralogist* 41, 349–361 (1956). Boron in Tetrahedra of Borates and Borosilicates.
- J.W. MAIR Jr., H.G. DAY. *Anal.Chem.* 44, 2015–2017 (1972). Curcumin Method for

Spectrophotometric Determination of Boron Extracted from Radiofrequency Ashed Animal Tissues Using 2-Ethyl-1,3-Hexanediol.

- S.V. MALINKO, I.B. BERMAN, A.YE. LISITSYN, A.N. STOLYAROVA. *Int.Geol.Rev.* 21, 1274–1284 (1979). Boron in Rock-forming Minerals Based on Data from a Local Radiographic Analysis.
- D.A.C. MANNING, M. PICHAVANT in: *Migmatites, Melting and Metamorphism*, Shiva Publishers, Nantwich (1983).
- Z. MARCZENKO. *Spectrophotometric Determination of Elements*, John & Willey, New York (1976).
- J.R. MARTIN, J.R. HAYES. *Anal.Chem.* 24, 182 (1952). Application of Ion-Exchange to Determination of Boron.
- S. MATTHES. *Mineralogie*, Springer-Verlag, Berlin (1983).
- D. MATTHIES. *Dissertation, Universität München* (1986). Der Fluor-Haushalt antarktischer Meeressedimente in Beziehung zu ihren petrographischen Eigenschaften (Bransfield-Strasse und nordwestliche Wedell-See).
- J. MAURICE. *Ann.Agron.* 17 (1962). Geochimie du bore.
- G.J. MCKINLEY, H.F. WENDT. *Anal.Chem.* 37, 947–950 (1965). Determination of Boron in Refractory Borides by Pyrohydrolysis.
- S.M. McLENNAN, S.R. TAYLOR, K.A. ERICSSON. *Geochim.Cosmochim. Acta* 47, 1211–1222 (1983). Geochemistry of Archean Shales from Pilbara Supergroup, Western Australia.
- N.R. McQUAKER, P.D. KLUCKNER, G.N. CHANG. *Anal.Chem.* 51, 888–895 (1979). Calibration of an Induktively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer for the Analysis of Environmental Materials.
- E. MERCK. *Organische Reagentien für die Spurenanalyse*, E. Merck, Darmstadt (1977).
- G. METZGER. *Dissertation, Universität Stuttgart* (1982). Zur Bestimmung von Bor in µg/g und ng/g-Bereich in Refraktärmetallen unter besonderer Berücksichtigung des Molybdäns.
- P. MIELKE, H.G.F. WINKLER. *N.Jb.Mineral. Mh.* 10, 471–480 (1979). Eine bessere Berechnung der Mesonorm für granitische Gesteine.
- A.A. MILLS in: L.H. AHRENS (Editor). *Origin and Distribution of Elements*, Pergamon (1968).
- A. MONTASER, J. MORTAZAVI. *Anal.Chem.* 52, 255–259 (1980). Optical Emission Spectrometry with an Inductively Coupled Plasma Operated in Argon-Nitrogen Atmosphere.
- D.M. MOORE. *Applied Spectroscopy* 23, 278–279 (1969). B 2497.73 Å and Line Interference in the Analysis of Silicate-bearing Rocks.
- L. MORGAN. *Analyst* 89, 621–623 (1964). The Determination of Boron by a

Pyrohydrolysis Technique.

- C. MOSSER. *Chemical Geology* **38**, 129–130 (1983). The Use of B, Li and Sn in Determining the Origin of some Sedimentary Clays.
- G.W. MÜLLER, T. KICK. *BASIC – Programme für die angewandte Statistik*, R. Oldenburg – Verlag, München (1983).
- H.W. NESBITT, G. MARKOVICS, R.C. PRICE. *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**, 1659–1666 (1980). Chemical Processes Affecting Alkalies and Alkaline Earths During Continental Weathering.
- H.W. NESBITT, G.M. YOUNG. *Nature* **299**, 715–717 (1982). Early Proterozoic Climates and Plate Motions Inferred from Major Chemistry of Lutites.
- W. NEUBAUER. *Dissertation, Universität München* (1982). Entwicklung eines Verfahrens zur Bestimmung von Bor in Silikaten und seine Anwendung auf geochemische Fragestellungen.
- I. OFTEDAL. *Norsk. Geol. Tidsskr.* **44**, 441–442 (1964a) Note on Boron – carrying Minerals.
- – – – – *Norsk. Geol. Tidsskr.* **44**, 217–225 (1964b). On the Occurrence and Distribution of Boron in Pegmatite.
- – – – – *Norsk. Geol. Tidsskr.* **45**, 81–82 (1965). Note on the Apparent Substitution of Boron for Beryllium in Minerals.
- E. OHST, G. TROLL. *Der Aufschluß*, Sonderband **31**, 125–151 (1981). Porphyrite in der Umgebung von Waldkirchen, Bayerischer Wald.
- J.W. OWENS, E.S. GLADNEY, D. KNAB. *Anal. Chim. Acta* **135**, 169–172 (1982). Determination of Boron in Geological Materials by Inductively – coupled Plasma Emission Spectrometry.
- E.YU. PANTELEEVA, A.K. RUSANOV. *Industrial Laboratory* **45**, 150–153 (1979). Spectroscopic Determination of Boron in Small Amounts of Minerals of Rocks.
- J.A. PEARCE, N.B.W. HARRIS, A.G. TINDLE. *J. Petrol.* **25**, 956–983 (1984). Trace Element Discrimination Diagrams for the Tectonic Interpretation of Granitic Rocks.
- E.A. PERRY. *Am. J. Sci.* **272**, 150–160 (1972). Diagenesis and the Validity of the Boron Paleosalinity Technique.
- H.P. PETERSON, D.W. ZOROMSKI. *Anal. Chem.* **44**, 1291 (1972). Spectrophotometric Method for Determining Low Levels of Water – soluble Boron in Fertilizers.
- P. PETÖ, A.B. THOMPSON. *Trans. Am. Geophys. Union* **55**, 479 (1974). Wet and Dry Melting of White Mica – Alkali Feldspar Assemblages (Abstract).
- F. PFAFFL. *Geol. Bl. NO – Bayern* **25**, 177–189 (1975). Die Mineralisationen aus Pegmatiten und Klüften der Granitmasse von Fürstenstein und Hauzenberg im Bayerischen Wald.
- M. PICHAVANT. *Sci. Terre Inf. Geol.* **13**, 41–47 (1980). An Experimental Study at

High Temperatures and Pressures of the Role of Boron in Some Silicate Systems. Petrogenetic and Metallogenetic Implications.

- *Contrib.Mineral.Petrol.* **76**, 430–439 (1981). An Experimental Study of the Effect of Boron on a Water Saturated Haplogranite at 1 kbar Vapour Pressure.
- *Bull.Mineral.* **106**, 201–211 (1983). Melt–fluid Interaction Deduced from Studies of Silicate– B_2O_3 – H_2O Systems at 1 kbar.
- W.S. PITCHER in: K. HSÜ (Editor). *Mountain Building Processes*, Academic Press, London (1982).
- in: M.P. ATHERTON, D.C. GRIBBLE (Editors). *Migmatites, Melting and Metamorphism*, Shiva Publishers, Nantwich (1983).
- P.E. POTTER, N.F. SHIMP, J. WITTERS. *Geochim.Cosmochim. Acta* **27**, 669–694 (1963). Trace Elements in Marine and Fresh–water Argillaceous Sediments.
- W.A. POWELL, O. MENIS. *Anal.Chem.* **30**, 1546–1549 (1958). Separation of Fluoride from Inorganic Compounds by Pyrolysis.
- N.B. PRICE, C.T. WALKER. *Nature* **206**, 607–609 (1965). Reliability of Spectrochemical Analyses of Boron in Illites.
- G.I. RAMENDIK, A.YE. LISITSYN. *Geochem.Int.* **16**, 117–121 (1979). A Spark–sampling Mass Spectrometer Applied to Lokal Examination of Boron and Lithium Distributions in Rock–forming Minerals.
- K. RANKAMA, Th.G. SAHAMA. *Geochemistry*, The University Of Chicago Press, Chicago (1950).
- R.C. REYNOLDS. *Nature* **201**, 1315 (1964). Unreliable Boron Analysis in Paleosalinity Investigations. A Comment to BUGRY & SHAW.
- *Geochim.Cosmochim. Acta* **29**, 1101–1114 (1965a). Geochemical Behaviour of Boron during the Metamorphism of Carbonate Rocks.
- *Geochim.Cosmochim. Acta* **29**, 1008–1009 (1965b). Boron and Oceanic Evolution: A Reply.
- P. RICHTER, G. STETTNER. *Geologica Bavarica* **78**, 144 S. (1979). Geochemische und petrographische Untersuchungen der Fichtelgebirgsgranite.
- P. RICHTER. *Geol.Jb.* **D63**, 3–22 (1984). Wolfram in Graniten Ostbayerns. Versuch einer metallogenetischen Gliederung.
- J. RIEDERER. *N.Jb.Mineral. Abh.* **102**, 291–339 (1965). Die Kalifeldspäte der moldanubischen Granite.
- E. ROEDDER. in: P.H. RIBBE (Editor). *Reviews in Mineralogy. Vol. 12: Fluid Inclusions*, Mineralogical Society of America, Virginia (1984).
- Z. SAMSONI, A. SZELECZKY. *Mikrochimica Acta* **1980 I**, 445–453 (1980). Examination of Factors Influencing the Sensitivity and Accuracy of Boron Determination by Carminic Acid.

- B.L. SCHERBOV. *Geokhimiya* 1983, 275–282 (1983). Geokhimiya Bora i Berilliya v Korach Bivetrivaniya Kristallitscheskich Porod (Na Primerje Assiatskoi Tschasti CCCR).
- B.L. SCHERBOV, F.V. SUCHORUKOV, G.V. EREMEYEVA. *Geokhimiya* 1983 (4), 622–626 (1983). O Srednich Soderschanijach Bora b Korijach Bivetrivaniya.
- Ch.D. SCHÖNWIESE. *Praktische Statistik*, Bornträger Verlag, Berlin (1985).
- W. SCHREYER, P. BLÜMEL. *Fortschritte der Mineralogie* 52, Beih. 1, 151–165 (1974). Progressive Metamorphism in the Moldanubicum of the Northern Bavarian Forest.
- H. SCHRÖCKE. *Die Entstehung der endogenen Erzlagerstätten*, De Gruyter, Berlin (1986).
- E. SCHROLL, H. GROHMANN. *Geologische Rundschau* 55, 261–274 (1965). Beitrag zur Kenntnis des K/Rb–Verhältnisses in magmatischen Gesteinen.
- G.D. SCHUCKER, T.S. MAGLIOCCA, S. YAO–SIN. *Anal.Chim. Acta* 75, 95–100 (1975). Spectrophotometric Determination of Boron in Siliceous Materials with Azomethine H.
- M.G. SEITZ, S.R. HART. *Earth Planet.Sci.Let.* 21, 97 (1973). Uranium and Boron Distributions in some Oceanic Ultramafic Rocks.
- W.E. SEYFRIED, D.R. JANECKY, M.J. MOTTL. *Geochim.Cosmochim. Acta* 48, 557–569 (1984). Alteration of the Oceanic Crust: Implications for Geochemical Cycles of Lithium and Boron.
- D.M. SHAW, R. BUGRY. *Canad.Journ.Earth.Sci.* 3, 49–63 (1966). A Review of Boron Sedimentary Geochemistry in Relation to New Analyses of Some North American Shales.
- N.F. SHIMP, J. WITTERS, P.E. POTTER, J.A. SCHLEICHER. *Journ.Geol.* 77, 566–580 (1969). Distinguishing Marine and Fresh–water Muds.
- J.V. SMITH, S.W. BAILEY. *Acta Cryst.* 16, 801–811 (1963). Second Review of Al–O and Si–O Tetrahedral Distances.
- D.A. SPEARS. *Geochim.Cosmochim. Acta* 29, 315 (1965). Boron in Some British Carboniferous Sedimentary Rocks.
- O.D. STAVROV, V.G. KHITROV. *Geochemistry* 5, 482–493 (1960). Boron in Rocks and Pegmatites of eastern Sayan.
- O. STIER. *Dissertation, Technische Hochschule Aachen* (1981). Untersuchungen zur Verteilung von Uran in Gesteinen, Böden und Bachsedimenten der Granit-massive des südöstlichen Bayerischen Waldes mit besonderer Berücksichtigung der geochemischen Uranexploration.
- A. STRECKEISEN. *N.Jb.Mineral. Abh.* 107, 144–240 (1967). Classification and Nomenclature of Igneous Rocks.
- G.D. SUPATASCHVILI, N.S. GOLIADZE, T.G. MAZABERIDZE. *Geokhimiya* 1983,

- 1453 – 1460 (1983). Raspredelenie Bora i ego Chimiteskich Form vo vsvesjach i Donniyich Osadkach Precniykh Vodoemov Grusii.
- A.B. THOMPSON. *Contr.Mineral. and Petrol.* **44**, 173 – 194 (1974). Calculation of Muscovite – Paragonite – Alkali Feldspar Phase Relations.
- G. THOMPSON. *Marine Geology* **6**, 463 (1968). Analyses of B, Ga, Rb, and K in Two Deep – sea Sediment Cores. Consideration of their Use as Paleo – Environ – mental Indicators.
- G. THOMPSON, W.G. MELSON. *Earth Planet.Sci.Lett.* **8**, 61 – 65 (1970). Boron Contents of Serpentinities and Metabasalts in the Oceanic Crust: Implications for the Boron Cycle in the Oceans.
- C.P. THORNTON, O.F. TUTTLE. *Am.J.Sci.* **258**, 664 – 684 (1960). Chemistry of Igneous Rocks. I. Differentiation Index.
- M. TRÖSTER. *Dissertation, Universität München* (1956). Magnetische Untersuchungen im Bereich des Hauzenberger Granitmassivs.
- G. TROLL *N.Jb.Min. Abh.* **106**, 72 (1965). Über Metabasite des Bayerischen Waldes. I. Zur Petrographie und Petrochemie apatit – biotitreicher Metabasite im Nördlichen Passauer Wald.
- – – – – *Geologica Bavarica* **58**, 188 S. (1967). Führer zu geologisch – petrographischen Exkursionen im Bayerischen Wald. Teil I: Aufschlüsse im Mittel – und Ostteil.
- a) S. 15 – 21: Bau und Bildungsgeschichte des Bayerischen Waldes.
- b) S. 53 – 66: Der Arber – Kaitersberg – Zug.
- – – – – *Geologica Bavarica* **58**, Beilage (1967). Geologische Übersichtskarte des Bayerischen Waldes (1:100000).
- M.G. TRUSCOTT, D.M. SHAW. *Geochim.Cosmochim. Acta* **48**, 2313 – 2320 (1984). Boron in Chert and Precambrian Siliceous Iron Formations.
- O.F. TUTTLE, N.L. BOWEN. *Geol.Soc.Am.Mem.* **74**, 145 S. (1958). Origin of Granite in the Light of Experimental Studies in the System $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ – KAlSi_3O_8 – SiO_2 – H_2O .
- L.R. UPPSTRÖM. *Anal.Chim. Acta* **43**, 475 – 486 (1968). A Modified Method for the Determination of B with Curcumin and a Simplified Water Elimination Procedure.
- R. WASKOWIAK. *Geologie* **18**, 432 – 440 (1969). Beitrag zur Geochemie des Bors im Kristallin von Ruhla – Broterode (Thüringer Wald).
- B. WASSERSTEIN. *Geochim.Cosmochim. Acta* **1**, 329 – 338 (1951). South African Granites and their Boron Content.
- K.H. WEDEPOHL. *Handbook of Geochemistry, Vol. II – 1 Boron*, Springer Verlag, Berlin (1978).
- H. WERNER. *Fresenius Z.Anal.Chem.* **168**, 266 (1959). Serienbestimmung von Bor in Sedimentgesteinen.
- E.J.W. WHITTAKER, R. MUNTUS. *Geochim.Cosmochim. Acta* **34**, 945 – 956 (1970).

Ionic Radii for Use in Geochemistry.

- V.R. WIEDERKEHR, G.W. GOWARD. *Anal.Chem.* 31, 2102–2103 (1959). Separation of Boron from Alloys and other Materials by Pyrohydrolysis.
- B.M. WILKE, U. SCHWERTMANN. *Geoderma* 19, 51–61 (1977). Gibbsite and Halloysite Decomposition in Strongly Acid Podzolic Soils Developed from Granitic Saprolite of the Bayerischer Wald.
- J.P. WILLIAMS, E.E. CAMPBELL, T.S. MAGLIOCCA. *Anal.Chem.* 31, 1560–1563 (1959). Determination of Boric Oxide in Glass by Pyrohydrolysis Separation.
- *Geologica Bavarica* 68, 45–63 (1973). Chemische Zusammensetzung und Optik moldanubischer Biotite.
- A. WODZICKI. *Mineralia Deposita* 6, 49–64 (1971). Migration of Trace Elements during Contact Metamorphism in the Santa Rosa Range, Nevada, and its Bearing on the Origin of Ore Deposits Associated with Granitic Intrusions.
- W. WÜNSCH. *Mündliche Mitteilung* (1986), Dissertation an der Fakultät für Geowissenschaften der Universität München in Vorbereitung.
- Yu.B. YEZHKOVA, I.V. LEVCHENKO. *Geochemistry International* 1972, 734–743 (1972). Geochemistry of Boron in Granitoids (Illustrated by the Chatkal Region, Central Tien Shan).
- K. YOSHIMURA, R. KARIYA, T. TARUTANI. *Anal.Chim. Acta* 109, 115–121 (1979). Spectrophotometric Determination of Boron in Natural Waters and Rocks after Specific Adsorption on Sephadex Gel.
- K. YOSHINO, M. OKAMOTO, H. KAKIHANA. *Anal.Chem.* 56, 839–842 (1984). Spectrophotometric Determination of Trace Boron in Biological Materials after Alkali Fusion Decomposition.
- M.E. ZOLENSKY, R.J. BODNAR. *Am.Mineral.* 67, 137–141 (1982). Identification of Fluid Inclusion Daughter Crystals Using Gandolfi X-ray Techniques.

9 Anhang

Abkürzungsverzeichnis

HG I	= Hauzenberger Granit I
HG II	= Hauzenberger Granit II
HG I + II	= Hauzenberger Mischgranit I + II
HG III	= Hauzenberger Granit III
HGD	= Hauzenberger Granodiorit (Normaltyp)
HGD – TL	= Hauzenberger Granodiorit, Typ Lindberg
Qz	= Quarz
Plg	= Plagioklas
Akf	= Alkalifeldspat
Bi	= Biotit
Mu	= Muskovit
Akz	= Akzessorien
PF	= Periglaziale Fließerde
Ab	= Albit
Or	= Orthoklas
An	= Anorthit
Mt	= Magnetit
Il	= Ilmenit
Ap	= Apatit
Cor	= Korund
D. – I.	= Differentiationsindex (modifiziert nach THORNTON & TUTTLE 1960)
Stbr.	= Steinbruch

Tab. A1: Bor- und Fluoranalysen von Proben aus dem Hauzenberger Massiv.

Probe	Lokalität ¹ (Gauss – Krüger – Koordinaten)	Gestein ²	Bor (ppm)	Fluor (ppm)
8176	Lenzbruch bei Unholdenberg R:5395,34 H:5397,74	HG II	9.6	779
8181	Steinbruch Eitzing R:5400,20 H:5395,46	HG II	6.4	545
8184	Steinbruch Hemerau R:5398,10 H:5394,73	HG I	7.7	773
8186	Steinbruch Bauzing R:5397,08 H:5394,08	HG I + II	7.0	719
8435	E Saßbach R:5397,08 H:5394,08	HG II	6.3	459
8447	Steinbruch Breinhof R:5395,52 H:5396,16	HG II	6.5	638
8451	Stockbauerbruch, Wotzdorf R:5397,20 H:5390,12	HGD	4.4	
8452	Kronreuth – Bruch bei Wotzdorf Mittelteil R:5397,30 H:5390,33	HGD	1.0	718
8461	Steinbruch Nottau R:5395,50 H:5390,55	HGD	9.5	722
8465	Puchane – Bruch am Steinberg R:5395,75 H:5394,90	HG II	6.0	677
8470	alter Steinbruch im Tiesenbachtal R:5396,27 H:5391,12	HGD	9.1	742
8479	Steinbruch Lindbüchl R:5399,42 H:5393,74	HG II	6.8	
8480	Raßreuth R:5399,76 H:5393,37	HG II	8.5	686
8482	Neustift R:5399,62 H:5394,58	HG II	6.0	690
8488	Steinbruch Gießbübl R:5399,62 H:5394,58	HGD	2.3	587
8490	südöstl. Steinbruch im Frauenwald R:5401,42 H:5394,42	HGD	1.6	799

Tab. A1 (Forts.): Bor- und Fluoranalysen von Proben aus dem Hauzenberger Massiv.

Probe	Lokalität ¹ (Gauss – Krüger – Koordinaten)	Gestein ²	Bor (ppm)	Fluor (ppm)
8491	Steinbr. am N – Hang d. Frauenwaldes R:5401,32 H:5395,17	HGD	2.0	675
8493	Steinbruch Eckmühle R:5399,46 H:5391,32	HGD	7.0	753
8497	Jahn – Bruch 500 m SW Steinberg R:5397,30 H:5391,00	HGD	6.1	677
8499	700 m ESE Raßberg an der Straße R:5394,54 H:5393,32	HG II	8.6	568
8500	500 m NE Eitzingerreuth an der Straße R:5394,68 H:5392,97	HG II	8.6	588
8622	Steinbr. am Oberfrauenwald N – Hang R:5401,32 H:5395,50	HGD	5.3	731
8651	Ödhof, ca. 80 m W Punkt 588 m R:5395,56 H:5397,70	HG II	6.9	398
8696	250 m SW Bärnreuth R:5394,50 H:5395,70	HG II	10.0	649
8707	150 m W Gehöft "Abdecker" R:5399,30 H:5392,14	HG II	1.8	846
8708	Straßenkurve S Freudensee R:5399,30 H:5392,36	HG II	7.1	590
9309	Saußbachklamm, am Wehr R:5397,82 H:5398,28	HG II	5.8	713
9313	Steinbruch Brand R:5395,82 H:5392,44	HG I + II	7.4	635
9316	Holzwerke Hauzenberg R:5399,22 H:5390,94	HGD	1.2	897
9318	Straßenaufschluß Duschlberg R:5398,42 H:5392,40	HG II	5.6	520
9320	Hängreuten R:5398,74 H:5394,13	HG I	12.2	722
9325	Spielplatz Dorn R:5399,78 H:5397,96	HGD – TL	1.2	568
9377	Albrechtbruch am Lindberg R:5398,86 H:5397,88	HGD – TL	2.8	571

Tab. A1 (Forts.): Bor- und Fluoranalysen von Proben aus dem Hauzenberger Massiv.

Probe	Lokalität ¹ (Gauss – Krüger – Koordinaten)	Gestein ²	Bor (ppm)	Fluor (ppm)
9378	Albrechtbruch am Lindberg R:5398,86 H:5397,88	HGD – TL	1.0	858
9379	Albrechtbruch am Lindberg R:5398,86 H:5397,88	HGD – TL	1.7	787
9380	Albrechtbruch am Lindberg R:5398,86 H:5397,88	HGD – TL	2.3	777
9381	Albrechtbruch am Lindberg R:5398,86 H:5397,88	HGD – TL	1.2	771
9382	Albrechtbruch am Lindberg R:5398,86 H:5397,88	HGD – TL	1.1	737
9449	Berufsschule Waldkirchen R:5397,53 H:5400,54	HG II	2.9	
9456	150 m W Wasserbehälter Waldkirchen R:5397,20 H:5399,70	HG I	7.0	
9457	Steinbr. S. Bäderzentr. Waldkirchen R:5397,10 H:5399,28	HG II	6.0	
9458	Felsen am S – Ende von Waldkirchen R:5397,00 H:5399,37	HG II	5.4	
9459	Reischl – Bruch am Kirchstein R:5396,90 H:5398,38	HG II	6.1	
9461	Steinbruch Witschko am Lindberg R:5399,14 H:5397,46	HGD – TL	2.0	
9463	Waldrand 1 km S Dorn R:5399,96 H:5397,18	Pegmatit	1.3	
9464	1 km S Dorn, nahe Punkt 753 m R:5400,11 H:5397,11	HG III	3.0	
9465	S Dorn, 300 m SW Punkt 698 m R:5399,83 H:5397,38	HGD	3.5	
9466	ehemaliger Steinbr. 1 km SSW Dorn R:5399,80 H:5397,28	HGD	2.7	
9467	Golfhotel am Hochholz R:5399,46 H:5398,58	HG III	5.1	
9469	500 m ENE Stocking im Wald R:5397,06 H:5396,83	HG I	6.0	

Tab. A1 (Forts.): Bor- und Fluoranalysen von Proben aus dem Hauzenberger Massiv.

Probe	Lokalität ¹ (Gauss – Krüger – Koordinaten)	Gestein ²	Bor (ppm)	Fluor (ppm)
9473	nördlicher Bruch am Weißstein R:5396,90 H:5397,55	HG I + II	5.6	
9474	Steinbruch Neidlingerberg R:5397,40 H:5396,00	HG I	4.6	
9475	Steinbruch Rußingberg R:5398,40 H:5395,30	HG II	4.9	
9476	Steinbruch am Steinberg – E – Hang R:5396,45 H:5394,85	HG I	8.4	
9477	Straßenkurve S Gut Lichtenau R:5395,34 H:5393,70	HG II	6.6	
9478	Erlmeyer – Bruch am Steinberg R:5396,15 H:5394,68	HG I	5.5	
9479	Steinbruch Steinberg, 500 m NE Aussichtsturm R:5396,37 H:5395,03	HG I + II	5.7	
9483	Steinbruch in Kramersdorf R:5400,65 H:5392,93	HGD	4.5	
9484	Steinbruch 400 m N Steindobl R:5400,45 H:5393,38	HGD	2.8	
9485	NE Ortsende von Raßreuth R:5400,36 H:5393,30	HG II	4.3	
9486	Steinbruch am oberen Gießübl R:5400,50 H:5394,15	HGD	3.2	
9487	Straße E Flur Büchl R:5400,24 H:5393,55	HG II	8.8	
9488	Steinbruch 500 m S Lindbüchl R:5399,42 H:5393,74	HG II	5.3	
9489	Monolithbruch 300 m W Freudensee R:5399,10 H:5392,55	HG II	6.5	
9492	westlichster Bruch Obertiesen R:5397,36 H:5392,14	HG I	7.2	
9493	westlichster Bruch Obertiesen R:5397,36 H:5392,14	HG I ³	5.9	

Tab. A1 (Forts.): Bor- und Fluoranalysen von Proben aus dem Hauzenberger Massiv.

Probe	Lokalität ¹ (Gauss – Krüger – Koordinaten)	Gestein ² (ppm)	Bor (ppm)	Fluor
9494	Steinbruch Kusser bei Tiessenhäusl R:5397,05 H:5392,22	HG II	9.9	
9495	Steinbruch Kusser, Werk Kaltrum R:5396,96 H:5393,32	HG II	6.0	
9498	Zankl – Bruch in Berbing (E – Teil) R:5397,04 H:5391,30	HG II	6.7	
9501	Zankl – Bruch in Berbing (W – Teil) R:5396,96 H:5391,30	HGD	5.4	
9503	Knödlseiderbauernbruch in Wotzdorf R:5397,79 H:5390,38	HGD	3.5	
9504	Kronreuth – Bruch in Wotzdorf R:5397,30 H:5390,33	HGD	4.2	
9505	Kronreuth – Bruch in Wotzdorf R:5397,30 H:5390,33	Pegmatit	1.5	
9623	Straßengabel Hauzenberg/Anetz – bergerhof R:5394,82 H:5391,80	HGD	5.2	
9624	Steinbruch am Tiesenberg R:5398,32 H:5392,74	HG I	10.5	
9625	Steinbruch in der Etz R:5397,64 H:5393,30	HG II	8.5	
9626	Steinbruch Bauzing R:5397,70 H:5394,25	HG II	5.7	
9627	Gastinger – Bruch bei Bauzing R:5397,70 H:5394,04	HG I	4.6	
9628	Lang – Bruch bei Hemerau R:5397,55 H:5394,43	HG I	3.7	
9629	Steinbruch Roßberg R:5395,47 H:5397,36	HG I	5.4	

1) alle Probennahmepunkte liegen auf den Gradabteilungsblättern Hauzenberg (7347) bzw. Waldkirchen (7247).

2) Abkürzungen für Gesteinsbezeichnungen siehe S. 120.

3) ausgewählte Stücke mit Glimmernüssen, die einen hellen Saum haben.

Tab. A2: Bor- und Fluoranalysen von Verwitterungsproben aus dem Hauzenberger Massiv.

Probe	Lokalität ¹ (Gauss – Krüger – Koordinaten)	Gestein ²	Bor (ppm)	Fluor (ppm)
8177	Lenzbruch bei Unholdenberg R: ⁵³ 95,34 H: ⁵³ 97,74	HG II	9,5	571
8344	westlichster Bruch Obertiesen R: ⁵³ 97,36 H: ⁵³ 92,14	HG I	9,0	1393
8376	E Langbruch in Hemerau R: ⁵³ 97,55 H: ⁵³ 94,43	HG I	9,7	582
8439	Hochreute, 20 m S Punkt 534 m R: ⁵³ 95,66 H: ⁵³ 98,36	HG II	6,3	566
8441	Steinbruch Roßberg R: ⁵³ 95,47 H: ⁵³ 97,36	HG II	7,1	637
8445	Sandgrube 500 m SE Steinmühle R: ⁵³ 94,88 H: ⁵³ 96,45	HG II	7,8	213
8457	Knödsederbauernbruch, Wotzdorf R: ⁵³ 97,79 H: ⁵³ 90,38	HGD	1,4	640
8458	Knödsederbauernbruch, Wotzdorf R: ⁵³ 97,79 H: ⁵³ 90,38	HGD	8,5	523
8710	Straßenbrücke Freudensee R: ⁵³ 99,60 H: ⁵³ 92,33	HG II	11,3	621
9309	Saußbachklamm, am Wehr R: ⁵³ 97,82 H: ⁵³ 98,28	HG II	4,8	
9312	Frischeck R: ⁵³ 98,30 H: ⁵³ 99,15	HG II	6,0	285
9317	Holzwerke Hauzenberg R: ⁵³ 99,22 H: ⁵³ 90,94	HGD	3,0	
9319	Straßenaufschluß Duschlberg R: ⁵³ 98,42 H: ⁵³ 92,40	HG II	4,8	
9468	Baugrube Golfhotel am Hochholz R: ⁵³ 99,46 H: ⁵³ 98,56	HG III	4,4	642
9490	Monolithbruch 300 m W Freudensee	HG II	4,1	615
9491	Monolithbruch 300 m W Freudensee R: ⁵³ 99,10 H: ⁵³ 92,55	HG II	4,1	615

Tab. A2: Bor- und Fluoranalysen von Verwitterungsproben aus dem Hauzenberger Massiv.

Probe	Lokalität ¹	Gestein ²	Bor	Fluor
9496	Steinbruch Kusser, Werk Kaltrum R: ⁵³ 96,96 H: ⁵³ 93,32	HG II	5,5	442
9497	Steinbruch Kusser, Werk Kaltrum R: ⁵³ 96,96 H: ⁵³ 93,32	PF	7,9	453

1) alle Probennahmepunkte liegen auf den Gradabteilungsblättern Hauzenberg (7347) bzw. Waldkirchen (7247).

2) Abkürzungen für Gesteinsbezeichnungen siehe S. 120.

Tab. A3: Boranalysen von Proben außerhalb des Hauzenberger Massivs.

Probe	Lokalität (Gauss – Krüger – Koordinaten)	Gestein	Bor (ppm)
5366	Himmelleitenbruch in Roßbach Blatt Reichenbach (6840) R: ⁴⁵ 24,44 H: ⁵⁴ 45,52	Quarz – Glimmer – Diorit	20
8844	Steinbr. Saunstein Blatt Schöfweg (7145) R: ⁴⁵ 97,66 H: ⁵⁴ 13,90	Palit	5,2
8064	Steinbr. Simmetsreuth Blatt Schöllnach (7245) R: ⁴⁵ 90,80 H: ⁵⁴ 06,86	Perlgneis	4,6
9656	Steinbr. Hintertausch Blatt Deggendorf (7143) R: ⁴⁵ 72,78 H: ⁵⁴ 07,75	Perlgneis	4,6
9657	Steinbr. Hintertausch Blatt Deggendorf (7143) R: ⁴⁵ 72,78 H: ⁵⁴ 07,75	Perlgneis	1,8
9658	Steinbr. Hintertausch Blatt Deggendorf (7143) R: ⁴⁵ 72,78 H: ⁵⁴ 07,75	Perlgneis	6,3
9659	Steinbr. Hintertausch Blatt Deggendorf (7143) R: ⁴⁵ 72,78 H: ⁵⁴ 07,75	Perlgneis	6,0
9660	Steinbr. Hintertausch Blatt Deggendorf (7143) R: ⁴⁵ 72,78 H: ⁵⁴ 07,75	Perlgneis	5,9

Tab. A3 (Forts.): Boranalysen von Proben außerhalb des Hauzenberger Massivs.

9661	Steinbr. Hintertausch Blatt Deggendorf (7143) R: ⁴⁵ 72,78 H: ⁵⁴ 07,75	Perlgneis	7,0
9662	Steinbr. Hintertausch Blatt Deggendorf (7143) R: ⁴⁵ 72,78 H: ⁵⁴ 07,75	Perlgneis	8,0
9663	Steinbr. Hintertausch Blatt Deggendorf (7143) R: ⁴⁵ 72,78 H: ⁵⁴ 07,75	Perlgneis	3,5
8839	Angl – Mühle, Blatt Rittsteig (6644/6744) R: ⁴⁵ 77,58 H: ⁵⁴ 57,28	Glimmerschiefer	70,7
8171	Simpering Blatt Neukirchen a.Hl. Blut (6743) R: ⁴⁵ 70,75 H: ⁵⁴ 52,28	cordieritführender Metatexit	14,5
8837	Steinbr. Hahneberg Blatt Furth i.W. (6643) R: ⁴⁵ 69,90 H: ⁵⁴ 62,94	Disthengneis	4,5
8838	Steinbruch Zwerchlüß Blatt Rittsteig (6644/6744) R: ⁴⁵ 73,23 H: ⁵⁴ 60,92	Olivin – Gabbro	0,9
8841	Höllhöhe Blatt Neukirchen a.Hl. Blut (6743) R: ⁴⁵ 70,78 H: ⁵⁴ 54,54	Andalusit – Glimmer – schiefer	53,8
8175	Steinbruch Galgenreiter Blatt Tittling (7246) R: ⁴⁶ 06,90 H: ⁵⁴ 04,20	Bi – reicher Metabasit	1,0
8835	Kohlriegel Blatt Neukirchen a.Hl. Blut (6743) R: ⁴⁵ 65,76 H: ⁵⁴ 56,20	Gabbroamphibolit	14,9
7902	Löwmühle Blatt Obernzell (7747) R: ⁵³ 90,33 H: ⁵³ 84,92	Meta – Ultrabasit	18,2
8168	Sagberg Blatt Furth i.W. (6643) R: ⁴⁵ 61,00 H: ⁵⁴ 65,05	metatektischer Biotit – Plagioklas – Gneis	13,2
8846	Peterbruch bei Steining Blatt Schöllnach (7245) R: ⁴⁵ 97,42 H: ⁵³ 97,72	Biotit – Flecken – Granodiorit	6,2

Tab. A3 (Forts.): Boranalysen von Proben außerhalb des Hauzenberger Massivs.

8847	Steinbruch Lohwies Blatt Schöllnach (7245) R: ⁴⁵ 97,46 H: ⁵³ 97,46	Quarz – Glimmer – Diorit	6,6
W – 204	N Öd an der B 85 Blatt Tittling (7246) R: ⁴⁶ 00,09 H: ⁵⁴ 07,29	Saldenburger Granit Normalfazies	10,9
8836	Steinbruch Oberblätterberg Blatt Furth i.W. (6643) R: ⁴⁵ 63,00 H: ⁵⁴ 63,00	Gabbroamphibolit	6,5
S – 308	SW Ochsenberg Blatt Grafenau (7146) R: ⁴⁵ 98,50 H: ⁵⁴ 09,90	Diatexit	3,2
9001	Steinbruch Eck Blatt Kötzing (6843) R: ⁴⁵ 72,72 H: ⁵⁴ 47,16	Cordierit – Gneis	8,2
8508	Reschwassertal bei Freyung Blatt Freyung (7147) R: ⁵³ 94,90 H: ⁵⁴ 18,65	Cordierit – Gneis	9,0
8518	Kleine Kanzel Blatt Grafenau (7146) R: ⁵³ 92,60 H: ⁵⁴ 17,50	metatektischer Cordierit – Gneis	6,3
8519	Steinbruch Vierhäuser Blatt Freyung (7147) R: ⁵³ 95,95 H: ⁵⁴ 16,53	Cordierit – Sillimanit – Gneis	23,6
21508	Helmhöfe Blatt Rittsteig (6644/6744) R: ⁴⁵ 78,08 H: ⁵⁴ 57,02	phyllitischer Glimmerschiefer	19,3
21509	Helmhöfe Blatt Rittsteig (6644/6744) R: ⁴⁵ 78,08 H: ⁵⁴ 57,02	phyllitischer Glimmerschiefer	71,1
21510	Auf der Absetz Blatt Rittsteig (6644/6744) R: ⁴⁵ 74,89 H: ⁵⁴ 55,28	Granat – Glimmerschiefer	16,2
21511	Auf der Absetz Blatt Rittsteig (6644/6744) R: ⁴⁵ 74,89 H: ⁵⁴ 55,28	Granat – Glimmerschiefer	24,4
21512	Straße Mais – Höllhöhe Blatt Neukirchen a.Hl. Blut (6743) R: ⁴⁵ 71,52 H: ⁵⁴ 55,34	Andalusit – Granat – Glimmerschiefer	55,3
21513	Straße Mais – Höllhöhe Blatt Neukirchen a.Hl. Blut (6743) R: ⁴⁵ 71,09 H: ⁵⁴ 55,16	Andalusit – Granat – Glimmerschiefer	35,5

Tab. A3 (Forts.): Boranalysen von Proben außerhalb des Hauzenberger Massivs.

21516	Steinbruch Lambach Blatt Rittsteig (6644/6744) R:4578,91 H:5453,77	Andalusit – Granat – Glimmerschiefer	15,3
21517	Straßenaufschluß Schmelz Blatt Rittsteig (6644/6744) R:4576,44 H:5453,44	Andalusit – Granat – Glimmerschiefer	13,3
21518	Straße Lohberg – Altloherghütte Blatt Lam (6844) R:4581,77 H:5449,93	Biotitgneis	24,2
21519	Straße Lohberg – Altloherghütte Blatt Lam (6844) R:4581,77 H:5449,93	Biotitgneis	17,5
21520	Brennes Blatt Lam (6844) R:4584,15 H:5444,69	Biotit – Sillimanit – Cordierit – Gneis	6,6
21521	Brennes Blatt Lam (6844) R:4584,15 H:5444,69	Biotit – Sillimanit – Cordierit – Gneis	4,0
21514	Simpering Blatt Neukirchen a.Hl. Blut (6743) R:4570,80 H:5452,24	metatektischer Gneis	8,3
21525	Scharebene Blatt Lam (6844) R:4577,00 H:5443,75	metatektischer Gneis	3,9
21526	Bodenmais Blatt Bodenmais (6944) R:4579,82 H:5438,19	metatektischer Gneis	2,2
21527	Brücke über Schwarzen Regen Blatt Bodenmais (6944) R:4573,12 H:5437,84	metatektischer Gneis	24,2
21052	Brücke über Schwarzen Regen Blatt Viechtach (6943) R:4572,50 H:5438,24	metatektischer Gneis	13,3
M 25	Steinbruch Ruselabsatz Blatt Lalling (7144) R:4578,20 H:5416,02	Perlgneis	9,2
W 51	"Sattel", Straße St. Englmar – Viechtach, Blatt Viechtach (6943) R:4562,90 H:5432,90	kalifeldspatführender Diatexit	2,0
PT386	Steinbruch Grögöd Blatt Wegscheid (7348) R:5404,06 H:5887,86	heller Ganggranit	1,6

Tab. A4: Chemische Analysen und Mesonorm (MIELKE & WINKLER 1979) Hauzenberger Intrusivgesteine. Probenfundpunkte siehe Tabellen A1 und A5.

Probe Nr.	259 ⁽³⁾	62/241 ⁽³⁾	8499	8696	8707	9625	9464
SiO ₂ (%)	73,80	73,10	72,90	71,30	71,00	72,10	74,80
TiO ₂ (%)	0,20	0,18	0,25	0,20	0,30	0,18	0,11
Al ₂ O ₃ (%)	14,40	15,10	15,10	14,62	15,00	14,40	15,00
Fe ₂ O ₃ (%)	0,38	0,05	0,30	0,43	0,46	0,16	0,27
FeO (%)	1,00	1,14	1,24	0,86	1,39	0,95	0,30
MnO (%)	0,03	0,02	0,03	0,02	0,04	0,01	0,01
MgO (%)	0,36	0,37	0,44	0,34	0,64	0,34	0,26
CaO (%)	0,85	0,84	0,96	0,67	1,55	0,59	0,37
Na ₂ O (%)	3,45	3,59	3,26	3,16	3,59	3,43	3,04
K ₂ O (%)	5,20	5,40	5,60	4,94	5,19	4,73	4,13
P ₂ O (%)	0,15	0,21	0,17	0,29	0,15	0,34	0,34
GV (%)	0,50	0,60	1,04	1,16	0,76	0,66	1,00
Summe (%)	100,31	100,60	101,29	97,99	100,09	97,66	99,40
Ba (ppm)	350	385	630	295	845	---	---
Rb (ppm)	278	294	215	238	218	294	343
Sr (ppm)	74	84	129	67	193	60	14
Zr (ppm)	130	96	143	106	165	103	11
ab (%)	29,22	30,41	27,61	26,77	30,41	29,05	25,75
or (%)	28,68	29,49	30,47	27,41	28,22	25,92	23,50
an (%)	3,23	2,79	3,65	1,42	6,71	0,70	1,61
qz (%)	32,41	30,32	30,90	33,37	27,34	33,72	41,46
bi (%)	3,41	4,09	4,38	2,93	3,89	3,40	1,42
mt (%)	0,55	0,07	0,44	0,62	1,29	0,23	0,39
il (%)	0,19	0,17	0,24	0,19	0,29	0,17	0,10
ap (%)	0,35	0,50	0,40	0,68	0,35	0,80	0,80
cor (%)	1,90	2,32	2,33	3,55	1,01	3,38	5,67
D.-I.	91,2	91,0	89,7	91,0	87,7	91,8	91,8

³⁾ Analysen von P. RICHTER, *Geol.Jb.* D 63, 3–22 (1984), unveröffentlichter Teil.

Tab. A4: Chemische Analysen und Mesonorm (MIELKE & WINKLER 1979) Hauzenberger Intrusivgesteine. Probenfundpunkte siehe Tabellen A1 und A5.

Probe Nr.	9378	158 ⁽¹⁾	159 ⁽¹⁾	8461	8470	8622	9623
SiO ₂ (%)	70,30	66,66	66,68	70,10	72,00	71,60	73,10
TiO ₂ (%)	0,48	0,61	0,56	0,34	0,35	0,37	0,32
Al ₂ O ₃ (%)	17,31	16,41	17,22	14,78	13,68	14,40	15,00
Fe ₂ O ₃ (%)	0,11	0,23	0,43	0,58	0,12	0,61	0,42
FeO (%)	2,45	2,45	1,92	1,44	1,86	1,51	1,48
MnO (%)	0,04	0,09	0,05	0,03	0,04	0,04	0,03
MgO (%)	1,27	1,15	1,03	0,68	0,72	0,82	0,64
CaO (%)	2,90	3,08	3,51	1,60	1,73	1,87	1,42
Na ₂ O (%)	4,35	4,54	4,51	3,40	3,53	3,47	3,42
K ₂ O (%)	3,12	3,23	3,19	4,42	4,23	4,35	4,61
P ₂ O (%)	0,18	0,19	0,18	0,14	0,16	0,15	0,17
GV (%)	0,64	0,94	0,40	0,83	0,64	0,33	0,46
Summe (%)	103,16	99,58	99,68	98,34	99,06	99,52	101,07
Ba (ppm)	707	1323	1447	776	674	745	643
Rb (ppm)	58	99	69	197	202	186	208
Sr (ppm)	542	716	873	216	169	250	211
Zr (ppm)	201	---	---	168	168	182	166
ab (%)	36,84	38,45	38,20	28,80	29,90	29,42	29,04
or (%)	12,07	12,95	13,87	22,79	20,75	21,94	23,86
an (%)	13,21	14,03	16,23	7,02	7,53	8,29	5,97
qz (%)	27,34	21,81	21,21	30,35	32,00	31,14	32,91
bi (%)	10,52	10,15	8,14	5,46	7,10	6,14	5,59
mt (%)	0,16	0,33	0,62	0,84	0,17	0,88	0,61
il (%)	0,46	0,58	0,53	0,32	0,33	0,36	0,31
ap (%)	0,42	0,45	0,42	0,33	0,38	0,35	0,40
cor (%)	1,92	0,28	0,38	1,82	0,52	0,93	2,17
D.-I.	76,5	76,6	75,8	85,3	85,6	84,7	86,5

1) Analysen wurden von M. OLBRICH zur Verfügung gestellt.

Tab. A4: Chemische Analysen und Mesonorm (MIELKE & WINKLER 1979) Hauzenberger Intrusivgesteine. Probenfundpunkte siehe Tabellen A1 und A5.

Probe Nr.	U10 ⁽²⁾	U10a ⁽²⁾	U14 ⁽²⁾	257 ⁽³⁾	163 ⁽¹⁾	9478	U1 ⁽²⁾
SiO ₂ (%)	70,66	69,42	69,32	70,80	70,38	72,60	73,20
TiO ₂ (%)	0,33	0,45	0,35	0,36	0,40	0,27	0,19
Al ₂ O ₃ (%)	15,25	15,42	15,81	14,80	15,01	13,54	15,15
Fe ₂ O ₃ (%)	0,14	0,58	0,80	0,02	0,50	0,31	0,01
FeO (%)	1,88	1,82	1,21	2,07	1,38	1,35	1,23
MnO (%)	0,03	0,02	0,03	0,04	0,09	0,04	0,02
MgO (%)	0,60	1,01	1,01	0,78	0,93	0,47	0,30
CaO (%)	2,19	2,10	1,96	1,84	1,67	0,99	0,63
Na ₂ O (%)	3,83	3,52	3,82	3,27	3,24	3,30	3,75
K ₂ O (%)	4,32	4,48	4,17	4,74	5,08	5,14	4,83
P ₂ O (%)	0,19	0,23	0,18	0,11	0,26	0,23	0,24
GV (%)	0,58	0,56	0,44	0,50	0,56	0,68	0,60
Summe (%)	100,00	100,49	99,10	99,33	99,50	98,92	100,15
Ba (ppm)	---	---	---	760	1127	396	---
Rb (ppm)	---	---	---	216	237	239	---
Sr (ppm)	---	---	---	224	294	94	---
Zr (ppm)	---	---	---	180	---	156	---
ab (%)	32,44	29,81	32,36	27,70	27,44	27,95	31,76
or (%)	21,58	21,86	20,98	23,30	26,05	27,53	26,14
an (%)	9,62	8,91	8,54	8,41	6,58	3,40	1,55
qz (%)	27,67	27,93	27,43	29,99	29,23	32,24	32,21
bi (%)	6,67	7,53	5,80	7,91	6,43	4,77	4,11
mt (%)	0,20	0,84	1,16	0,03	0,73	0,45	0,01
il (%)	0,31	0,43	0,33	0,34	0,38	0,26	0,18
ap (%)	0,45	0,54	0,42	0,26	0,61	0,54	0,57
cor (%)	0,74	1,50	1,87	1,20	1,76	1,29	3,18
D.-I.	83,6	82,2	83,4	83,6	85,1	90,4	91,2

1) Analysen wurden von M. OLBRICH zur Verfügung gestellt,

2) Analysen von G. CAMMANN, unveröffentlicht.

Tab. A4: Chemische Analysen und Mesonorm (MIELKE & WINKLER 1979) Hauzenberger Intrusivgesteine. Probenfundpunkte siehe Tabellen A1 und A5.

Probe Nr.	258 ⁽³⁾	9320	9469	62/242 ⁽³⁾	9473	U2 ⁽²⁾	8447
SiO ₂ (%)	73,70	73,30	73,20	74,50	72,90	72,02	73,80
TiO ₂ (%)	0,23	0,26	0,22	0,21	0,18	0,25	0,19
Al ₂ O ₃ (%)	14,30	15,10	14,60	13,90	14,80	15,02	15,00
Fe ₂ O ₃ (%)	0,26	0,31	0,28	0,34	0,47	0,08	0,19
FeO (%)	0,97	1,10	0,99	0,94	0,92	0,90	1,17
MnO (%)	0,01	0,02	0,02	0,02	0,03	0,01	0,03
MgO (%)	0,35	0,58	0,37	0,32	0,35	0,86	0,32
CaO (%)	0,79	0,78	0,58	0,68	0,77	1,05	0,76
Na ₂ O (%)	3,40	3,14	3,39	3,33	3,60	4,09	3,51
K ₂ O (%)	5,47	4,99	5,12	5,40	4,59	4,56	4,96
P ₂ O (%)	0,18	0,33	0,27	0,15	0,22	0,26	0,30
GV (%)	0,40	0,77	0,82	0,69	0,78	0,51	0,61
Summe (%)	100,05	100,57	99,72	101,07	99,61	99,61	100,84
Ba (ppm)	305	---	---	280	274	---	235
Rb (ppm)	300	300	298	308	202	---	228
Sr (ppm)	64	99	78	56	75	---	64
Zr (ppm)	120	125	132	118	93	---	96
ab (%)	28,80	26,60	28,71	28,21	30,49	34,64	29,73
or (%)	30,28	26,74	28,14	30,02	25,25	23,70	27,03
an (%)	2,74	1,71	1,11	2,39	2,38	3,51	1,81
qz (%)	31,78	35,18	33,38	33,41	33,34	29,24	33,60
bi (%)	3,41	4,50	3,52	3,16	3,10	5,21	3,87
mt (%)	0,38	0,45	0,41	0,49	0,68	0,12	0,28
il (%)	0,22	0,25	0,21	0,20	0,17	0,24	0,18
ap (%)	0,42	0,78	0,64	0,35	0,52	0,61	0,71
cor (%)	1,78	3,90	3,07	1,70	3,03	2,06	3,19
D.-I.	91,9	89,4	91,8	92,5	90,8	89,5	90,8

²⁾ Analysen von G. CAMMANN, unveröffentlicht,

³⁾ Analysen von P. RICHTER, *Geol.Jb.* D 63, 3–22 (1984), unveröffentlicher Teil.

Tab. A4: Chemische Analysen und Mesonorm (MIELKE & WINKLER 1979) Hauzenberger Intrusivgesteine. Probenfundpunkte siehe Tabellen A1 und A5.

Probe Nr.	9449	9457	9477	U4 ⁽²⁾	U5 ⁽²⁾	U15 ⁽²⁾	U50 ⁽²⁾
SiO ₂ (%)	-----	72,92	71,40	72,84	72,04	72,32	72,94
TiO ₂ (%)	0,12	0,19	0,17	0,23	0,19	0,17	0,19
Al ₂ O ₃ (%)	-----	14,70	14,76	14,59	14,95	14,76	14,61
Fe ₂ O ₃ (%)	0,42	0,36	0,39	0,04	0,03	0,03	0,25
FeO (%)	0,51	0,93	0,91	1,30	1,20	1,24	1,08
MnO (%)	0,03	0,03	0,03	0,01	0,01	0,01	0,03
MgO (%)	0,21	0,30	0,29	0,61	0,40	0,78	0,39
CaO (%)	0,85	0,66	0,66	0,91	0,98	0,73	0,86
Na ₂ O (%)	3,63	3,44	3,54	3,94	4,01	3,80	3,19
K ₂ O (%)	4,37	4,99	4,87	4,60	4,54	4,36	5,11
P ₂ O (%)	0,05	0,32	0,30	0,27	0,29	0,26	0,20
GV (%)	0,58	0,80	0,91	0,40	0,48	0,46	0,35
Summe (%)	-----	99,64	98,23	99,75	99,11	99,42	99,21
Ba (ppm)	124	250	233	---	---	---	---
Rb (ppm)	209	241	230	---	---	---	---
Sr (ppm)	99	62	64	---	---	---	---
Zr (ppm)	81	95	99	---	---	---	---
ab (%)	-----	29,14	29,98	33,57	33,96	32,19	27,02
or (%)	-----	27,66	27,03	23,98	24,26	22,28	27,91
an (%)	-----	1,18	1,31	2,75	2,96	1,92	2,96
qz (%)	-----	33,28	31,58	31,11	30,04	33,18	33,53
bi (%)	-----	3,05	2,93	5,32	4,34	5,74	3,84
mt (%)	-----	0,52	0,57	0,06	0,04	0,04	0,36
il (%)	-----	0,18	0,16	0,22	0,18	0,16	0,18
ap (%)	-----	0,76	0,71	0,64	0,68	0,61	0,47
cor (%)	-----	3,20	3,18	2,11	2,34	3,08	2,74
D.-I.	-----	91,7	91,6	90,2	90,3	89,7	90,2

²⁾ Analysen von G. CAMMANN, unveröffentlicht,

Tab. A5: Probenfundpunkte der Proben von OLBRICH, RICHTER und DOLLINGER (Analytiker CAMMANN).

Probe	Lokalität	Gestein ¹	Koordinaten ²
259	Stbr. Kirchstein, ca. 300m E Saußmühle	HG II	5396,92 5398,30
62/241	Lenzbruch bei Unholdenberg	HG II	5395,34 5397,74
158	Stbr. Albrecht am Lindberg	HGD-TL	5398,90 5397,90
159	Stbr. Witschko am Lindberg	HGD-TL	5399,15 5397,45
U 10	Wotzdorf, südlicher Bruch	HGD	5397,20 5390,12
U 10a	Wotzdorf, südlicher Bruch	HGD	5397,20 5390,12
U 14	Stbr. SE Berbing	HGD	5397,04 5391,30
257	Stbr. Zankl, zwischen Berbing und Wotzdorf	HGD	5397,20 5391,36
163	Raßreuth	HG II	5400,44 5393,36
U 1	Stbr. an der Straße SE des Steinberges	HG I	5396,45 5394,85
258	Erlmeyerbruch, 1 km SW Holzfreung	HG I	5396,15 5394,68
62/242	Stbr. am Neidlinger Berg	HG I	5397,34 5396,10
U 2	Großer Stbr. in Bauzing	HG I+II	5397,08 5394,08
U 4	Stbr. Brand, NE Oberkümmering	HG II	5395,85 5392,50
U 5	Puchanebruch, WNW Steinberg	HG II	5395,75 5394,90
U 15	Stbr. am Eitzing, Oberfrauenwald	HG II	5400,20 5395,46
U 50	Stbr. am Kirchstein	HG II	5396,90 5398,38

1) Abkürzungen siehe S. 120.

2) Alle Probennahmepunkte liegen auf den Gradabteilungsblättern Hauzenberg (7347) bzw. Waldkirchen (7247).



Höhenschichtlinien – Blockbild des Hauzenberger Massivs. Gepunktete Linie: Grenze des Intrusivkörpers;
Betrachtungswinkel: ca. 30 Grad; Überhöhung: ca. 8-fach; Bildmaßstab im Vordergrund: ca. 1:50000.

Lebenslauf

Name: Alfred Franz Sauerer

Geburtsdatum: 18. April 1955

Geburtsort: München

Staatsangehörigkeit: deutsch

Eltern: Emil Sauerer und Ehefrau Johanna,
geb. Buchhart

Familienstand: ledig

Schule: 1961 - 1966 Volksschule an der
Franz-Niöhl-Straöe in München-Allach
1966 - 1975 Max-Planck-Gymnasium
in München-Pasing

Hochschule: 1975 - 1976 Studium der Physik an
der Universität München
1976 - 1981 Studium der Mineralogie
an der Universität München
1981 Diplom
1981 - 1986 Anfertigung der Dissertation
bei Prof. Troll am Institut für
Mineralogie und Petrographie der
Universität München

Beruf: 1981 - 1982 und 1983 - 1984 wissenschaft-
licher Mitarbeiter (DFG) am Institut für
Mineralogie und Petrographie der
Universität München

